Ueber

Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Anton Groeneveld
aus Bunde (Hannover).

München 1900.
Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

Ueber

Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

k. b. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Anton Groeneveld
aus Bunde (Hannover).

München 1900.
Kgl. Hof-Buchdruckerei Kastner & Lossen.

Meinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

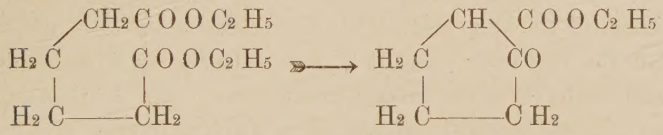
Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. W. Dieckmann, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das freundliche Interesse, welches er meinem Studien entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

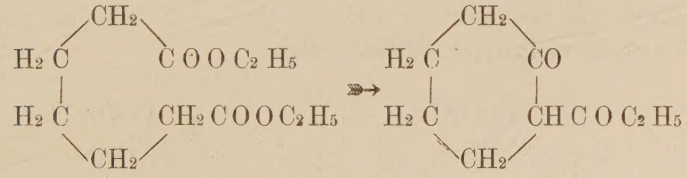
https://archive.org/details/IA41548324_0179

Einleitung.

Die Ester der Adipinsäure und Pimelinsäure gehen, wie Dieckmann gezeigt hat, unter der Einwirkung von metallischem Natrium oder Natriumäthylat unter in tramolekularem Austritt von einem Molekül Alkohol in cyklische β-Ketoncarbonsäureester über:



Adipinsäureester. β-Ketopentamethylencarbonsäureester.

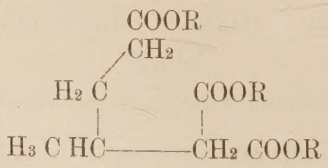


Pimelinsäureester. β-Ketohexamethylencarbonsäureester.

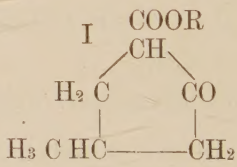
Diese cyklischen β-Ketoncarbonsäureester sind völlige Analoga der Monoalkylacetessigester und wie diese vor allem dadurch ausgezeichnet, dass in ihnen ein Wasserstoffatom gegen Metalle austauschbar ist, und dass sie mit Eisenchlorid eine blaue Färbung geben. Durch verdünnte Säuren erleiden sie Ketonspaltung, durch concentriertere Alkalien Säurespaltung. Barytwasser bewirkt sowohl Säurespaltung als auch Ketonspaltung.

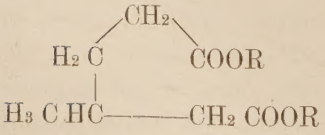
Andererseits zeigt die Gruppe CO—CH COOR bei
| |
den cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern eine höhere Acidität als bei den Monoalkylacetessigestern, die ersteren lösen sich vollständig in der berechneten Menge Natronlauge und sind im Gegensatz zu den Alkylacetessigestern zur Bildung von Kupfersalzen befähigt.

Die Constitution der aus Adipinsäureester und Pimelinsäureester entstehenden β-Ketoncarbonsäureester ist eindeutig bestimmt, denn für das resultierende Produkt ist es, wie aus den Reaktionsformeln hervorgeht, gleichgültig, welche der beiden gleichwertigen Carbaethoxylgruppen der völlig symmetrisch constituierten Ester zur Carbonylbildung herangezogen wird. Anders liegen die Verhältnisse beim β-Methyladipinsäureester. Je nachdem das in β oder γ Stellung zur Methylgruppe stehende Carbaethoxyl unter Alkoholabspaltung die Schliessung des Ringes bewirkt, kommt dem resultierenden Ketoncarbonsäureester Formel I oder Formel II zu, die sich durch die Stellung der CH_3 Gruppe zur Keton und zur Carbäthoxylgruppe unterscheiden.

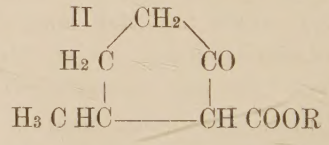


I





II

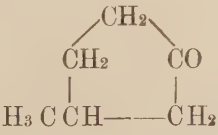


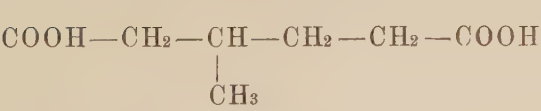
Bei der früheren Untersuchung des Methyl-β-Ketopentamethylencarbonsäureesters durch Dieckmann (s.

Habilitationsschrift) war es nicht völlig entschieden, in welcher der von beiden theoretisch möglichen Richtungen, oder ob eventuell in beiden zugleich die Condensation verläuft.

Die endgültige Entscheidung dieser Frage schien von Interesse nicht nur, weil von der Constitution des Ketonesters selbst natürlich auch die seiner (von Dieckmann studierten) Alkylierungsprodukte und weiterhin deren Spaltungsprodukte abhängt, sondern auch, weil sie einen Anhalt für den Verlauf der Ringschliessung in analogen Fällen zu liefern versprach.

Weder durch Ketonspaltung, noch durch Säurespaltung konnte die Entscheidung getroffen werden, weil sowohl bei der Ketonspaltung als auch bei der Säurespaltung aus den beiden Isomeren I und II gleiche Derivate resultieren, nämlich β-Methylketopentamethylen resp. β-Methyladipinsäure.





Dagegen bot sich ein Mittel zur Lösung dieser Frage in der Spaltung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters durch salpetrige Säure. Victor Meyer[1]) hat gefunden, dass die Monoalkylacetessigester durch nascierende salpetrige Säure in 1 Molekül Säure und 1 Molekül eines Isonitrosofettsäureesters

[1]) Meyer und Züblin. Ber. 11. 692.

gespalten werden, nach der Gleichung:

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOR+NOOH=CH_3COOH+HON=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}-COOR.$$

In Analogie damit musste die Reaktion beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester unter Ringsprengung und Bildung von α-Oximido-β-methyladipinestersäure verlaufen. Je nach Vorliegen des Körpers I oder II muss dieser Oximidosäure die Formel

$$\text{I}\quad COOR-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOH,$$

oder

$$\text{II}\quad COOR-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOH$$

zukommen.

Zwischen diesen beiden Formeln ist aber eine Entscheidung möglich, denn α-Oximidosäuren sind, wie besonders Hantzsch[1]) durch eingehende Untersuchungen gezeigt hat, unter Abspaltung von CO_2 und H_2O in die Nitrile überführbar. So liefert nach Hantzsch α Oximidopropionsäure Acetonitril:

$$CH_3-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-COOH=CH_3CN+CO_2+H_2O.$$

und α-Oximidobernsteinsäure Cyanessigsäure

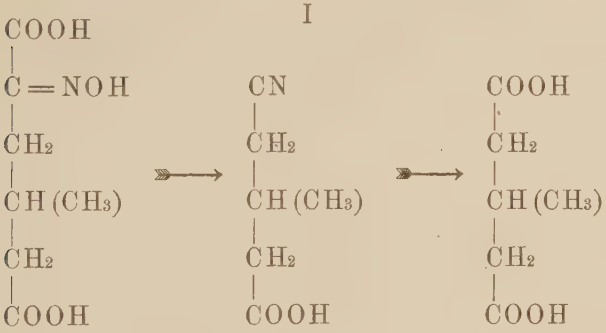
$$COOH-CH_2-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-COOH=COOH-CH_2-CN+CO_2+H_2O.$$

[1]) Ber. 24. 11. Ber. 24. 1209.

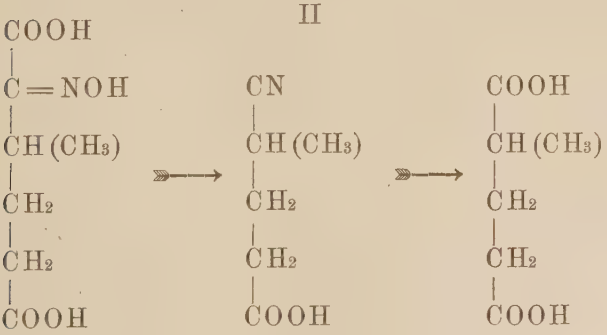
Analog ist auch die von Wolff[1]) sowie Serda und Wiedemann[2]) beobachtete Bildung von Succinaminsäure aus α-Oximidoglutarsäure zu deuten, bei deren Bildung zweifellos, wie bereits von Cramer[3]) betont, als Zwischenprodukt das Halbnitril der Bernsteinsäure anzunehmen ist.

Je nachdem der durch Spaltung mit salpetriger Säure erhaltenen α-Oximido-β-methyladipinsäure Formel I oder II zukommt, musste bei analogem Zerfall entweder das Halbnitril der β oder α-Methylglutarsäure resultieren, die dann leicht durch Natronlauge in die entsprechenden Säuren übergeführt würden. Der Verlauf dieser Prozesse wird durch beistehende Formeln veranschaulicht:

I



II



[1]) Wolff. Ann. 260. 106.
[2]) Serda und Wiedemann. Ber. 23. 3284.
[3]) Hantzsch und Cramer. Ber. 24. 1209.

Aus der Constitution der erhaltenen Methylglutarsäuren war dann ein Rückschluss auf die Constitution des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters möglich.

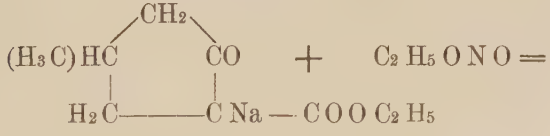
Das Resultat dieser Versuche war nun, dass β-Methylglutarsäure sich in dem erhaltenen Reaktionsprodukt unzweifelhaft nachweisen liess und die Hauptmenge des Produktes bildete. Es wurde jedoch gleichzeitig konstatiert, dass der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester nicht völlig einheitlich ist, woraus folgt, dass die Ringschliessung, wenn auch vorwiegend, doch nicht ausschliesslich in der durch Formel I formulierten Richtung verläuft. Wenn nun auch eine genaue quantitative Bestimmung der Mengenverhältnisse dadurch vereitelt wurde, dass die verschiedenen Stadien der Reaktionsfolge nicht quantitativ verlaufen, dass es speciell nicht gelang, die Spaltung mit salpetriger Säure völlig glatt durchzuführen, so berechtigen die Ergebnisse immerhin zu der Annahme, dass die Ringschliessung vorwiegend in der Richtung I eingetreten ist, dass also die aus dem Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester erhaltenen Derivate, soweit dieselben durch Krystallisation gereinigt werden konnten, im wesentlichen als einheitlich gelten konnten. Dies gilt speciell für die durch Umkrystallisieren gereinigte Oximidosäure, bei deren Spaltung direkt fast reine β-Methylglutarsäure erhalten wurde und damit auch für die durch Reduktion aus ihr erhaltenen Produkte.

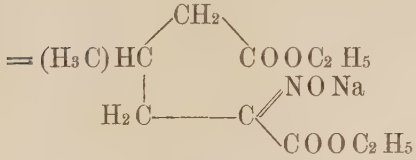
In dem Bestreben, die Spaltung mit salpetriger Säure nach Möglichkeit glatt zu gestalten, wurden eine Reihe von Methoden in Anwendung gebracht. Das ursprüngliche Verfahren der Oximidierung nach V. Meyer[1]) ergab mangelhafte Ausbeuten, glatter ver-

[1]) V. Meyer und Züblin. Ber. 11. 692.

lief die Spaltung nach der von Hantzsch[1]) beim Propionylpropionsäureester angewendeten Methode durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Natriumverbindung. Auch hier blieb die Ausbeute hinter der theoretischen beträchtlich zurück.

Ein in vielen Fällen ausserordentlich zweckmässiges Oximidierungsverfahren hat Claisen[2]) in der Verwendung von Aethyl- resp. Amylnitrit kennen gelehrt. Je nach Umständen hatte sich dabei Anwendung von Alkylnitrit und Natriumäthylat oder Salzsäure resp. Acetylchlorid als zweckmässig erwiesen. Beide Methoden wurden von mir auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Zunächst wurde in der Weise verfahren, dass Aethylnitrit auf die alkoholische Lösung der Natriumverbindung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters zur Einwirkung gebracht wurde. Der nach der Umsetzungsgleichung verlaufende Process:





lieferte nun α-Oximido-β-methyladipinsäureester in einer Ausbeute von 50%. Um die Zweckmässigkeit der Methode noch weiter zu prüfen, wurde sie auch auf Methyl- und Aethyl-acetessigester übertragen, sie ergab bei

[1]) Hantzsch. Ber. 20. 1320.
[2]) Claisen und Stock. Ber. 20. 655.

ersterem Körper eine Ausbeute von 77% an Oximidopropionsäureester, beim Aethylacetessigester eine solche von 62% an Oximidobuttersäureester, während nach dem Verfahren von Hantzsch beim Methylacetessigester die Ausbeute an Oximidoester nur 50% betrug.

Beim Versuch, die Oximidierung mit Aethylnitrit nun in Gegenwart von Salzsäure oder Acetylchlorid zu vollziehen, war der Reaktionsverlauf ein anderer. Es trat nach Vermischung der Reagentien momentane Grünfärbung ein und nach kurzer Zeit schied sich eine reichliche Menge eines weissen Niederschlages ab, der sich als nicht identisch mit dem mittelst Aethylnitrit und Natriumäthylat erhaltenen Oximidoester erwies, und in dem bei näherer Untersuchung eine Bisnitrosoverbindung erkannt wurde.

Wie spätere Nachforschungen in der Litteratur ergaben, hat schon Claisen in Gemeinschaft mit Stock[1]) die Homologen des Acetessigesters mit Salpetrigsäureestern und Salzsäure behandelt und z. B. aus Methylacetessigester mit Amylnitrit und Salzsäure neben Essigsäureamylester α-Oximidopropionsäureester:

$$\left.\begin{matrix} CH_3\,CO \\ C_5H_{11}\,O \end{matrix}\right| \begin{matrix} (CH_3) \\ | \\ CH\,COO\,C_2H_5 \\ NO \end{matrix} = CH_3\,COO\,C_5H_{11} +$$

$$+ CH_3 - \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - COO\,C_2H_5$$

erhalten. Während also bei den Homologen des Acetessigesters die offenbar intermediär entstehenden Nitrosoderivate direkt Spaltung erleiden, sind beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester — und wie weitere

[1]) Claisen und Stock. Ber. 20. 655.

Versuche Dieckmanns ergaben — auch bei den anderen cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern die einfachen Nitrosoverbindungen nicht als solche, wohl aber in Form der bimolekularen Bisnitrosoverbindungen fassbar, freilich fällt auch hier ein Teil der Spaltung anheim.

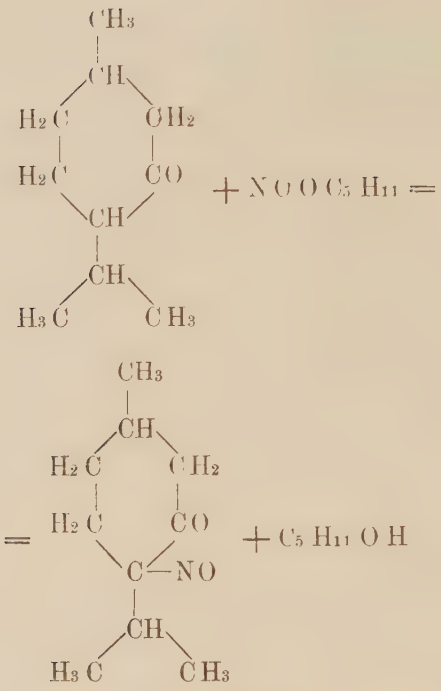
Dieses Verhalten der cyklischen Ketoncarbonsäureester gegen Alkylnitrit und HCl resp. CH_3COCl steht in völliger Analogie mit dem von v. Baeyer festgestellten Reaktionsverlauf bei Ketonen der Terpenreihe, die in Nachbarstellung zur CO Gruppe ein tertiär gebundenes H-Attom enthalten. v. Baeyer und Manasse[1]) haben gefunden, dass die Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf Menthon in der Weise verläuft, dass in einem Teil des Menthons Ersatz des tertiären H-Attoms durch die Nitrosogruppe eintritt, während ein anderer Teil unter Nitrosierung und Aufnahme von Wasser Ringsprengung erfährt. Später hat v. Baeyer[2]) nachgewiesen, dass der ursprünglich als Nitrosomenthon angesprochene Körper nicht ein einfaches Nitrosoderivat ist, sondern dass in ihm die als Bisnitrosomenthon bezeichnete bimolekulare Verbindung vorliegt, und dass er zu der Klasse von Verbindungen gehört, deren erster Vertreter von Behrend und König[3]) im Bisnitrosylbenzyl aufgefunden war. Der Reaktionsverlauf fand dann durch folgende Formeln seinen Ausdruck:

---

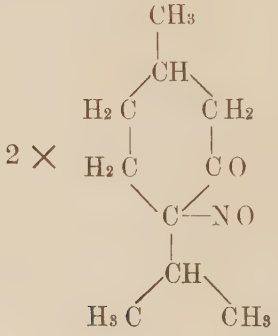
[1]) v. Baeyer und Mannasse. Ber. 27. 1912.

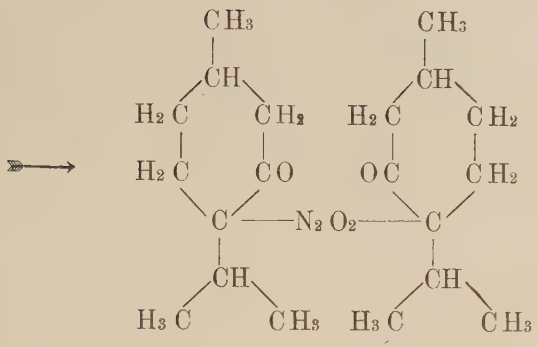
[2]) v. Baeyer. Ber. 28. 639 ff.

[3]) Behrend und König. Ann. 263. 212, 339.

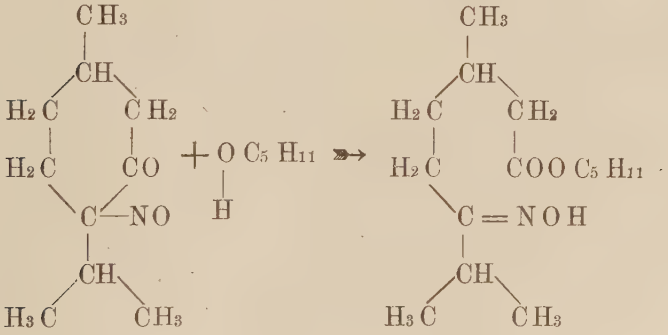


Das in erster Phase entstehende, als solches nicht fassbare, Nitrosomenthon tritt nun einerseits mit einem gleichen Molekül zur bimolekularen Bisnitrosoverbindung zusammen:

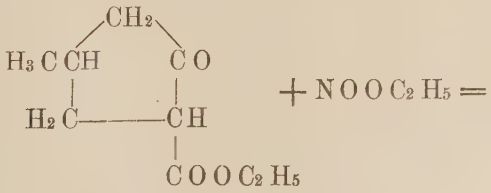


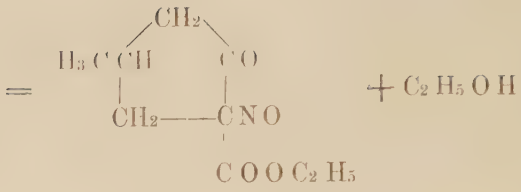


und geht anderseits unter Addition von Wasser oder wohl Alkohol unter Ringsprengung in Dimethyl (2·6) oximido (3) oktansäure resp. deren Ester über:

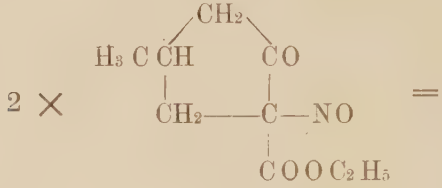


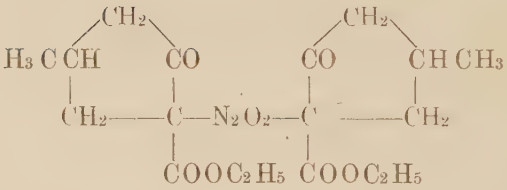
Ganz ebenso ist offenbar der Reaktionsverlauf beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester zu deuten. Die Nitrosoverbindung



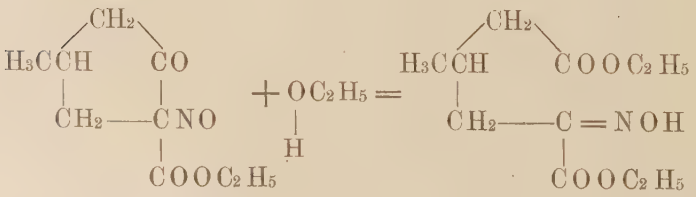


war auch hier nicht fassbar, sondern die intensiv grün gefärbte Reaktionsflüssigkeit liess bald die weisse Bisnitrosoverbindung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters fallen:





während gleichzeitig ein Teil unter Addition von Alkohol in β-Methyl-α-oximidoadipinsäureester:

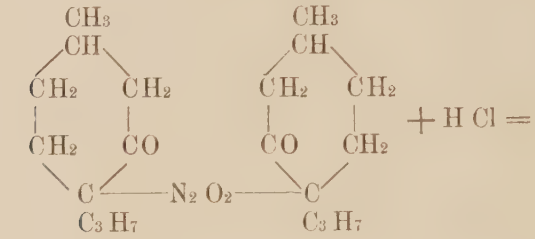


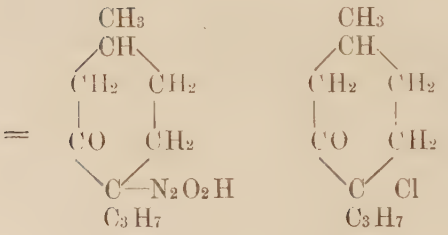
gespalten wird. Die Analogie des von mir erhaltenen Nitrosierungsproduktes mit den bisher bekannten Bisnitrosoprodukten tritt auch in seinem physikalischen und chemischen Verhalten deutlich zu Tage, wie am besten eine Nebeneinanderstellung der wichtigsten Eigenschaften derselben in einer Tabelle ersichtlich macht:

Bisnitrosylbenzyl.	Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylen carbonsäureester.
1) Molekulargewicht das doppelte der Nitrosoverbindung.	1) Molekulargewicht das doppelte des Nitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters.
2) Schwer löslich in Aether und Alkohol, leichter in Chloroform.	2) Desgleichen.
3) Schmilzt bei 128—130° unter Zersetzung.	3) Schmilzt bei 94° unter Zersetzung.
4) Giebt die Liebermann'sche Nitrosoreaction, in dem die mit Phenol und Schwefelsäure behandelte Substanz sich in Alkalien mit grüner Farbe löst, die beim Umschütteln blau wird.	4) Desgleichen.
5) In wässerigen Alkalien und Säuren unlöslich.	5) Desgleichen.

Als völliges Analogon der Bisnitrosoverbindungen cyklischer Ketone erwies sich auch die Bisnitrosoverbindung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure-

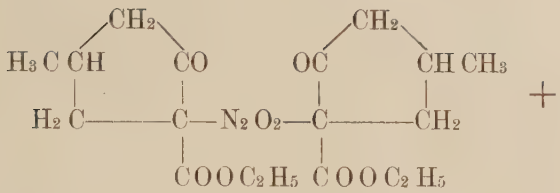
esters hinsichtlich ihres Verhaltens gegen alkoholische Salzsäure. Die Bisnitrosoketone werden durch Salzsäure in ziemlich glatter Weise in Bisnitrosylsäure und gechlortes Keton gespalten, z. B.

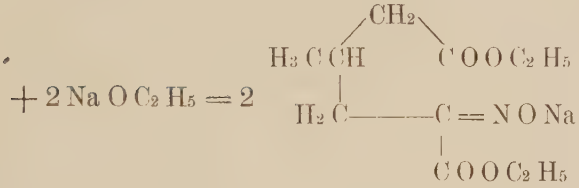




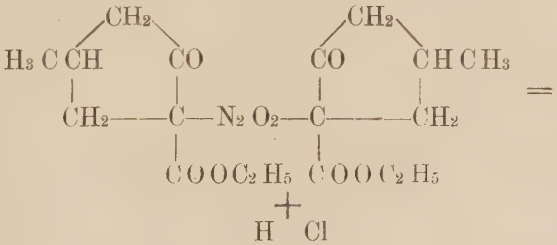
neben welchen Produkten in geringer Menge noch die durch Ringsprengung entstehenden Oximidocarbonsäuren auftreten, dagegen führte Einwirkung von Alkali nicht zu fassbaren Produkten.

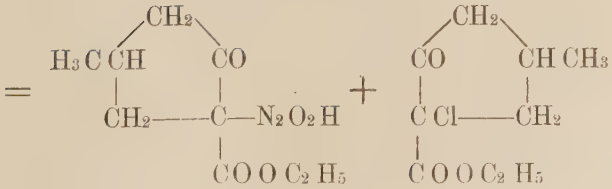
Bei dem Bisnitrosoderivat des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters verläuft dagegen gerade die Spaltung mit Alkali verhältnismässig glatt. Es resultierte bei der Einwirkung von Natriumäthylat in guter Ausbeute die Natriumverbindung des α-Oximido-β-Methyladipinsäureesters,





die unter Spaltung der Bisnitrosogruppe und Aufsprengung des Ringes zu stande kommt. Ebenso glatt führt alkoholisches Kali unter gleichzeitiger Verseifung in freie Oximidosäure über. Weniger glatt verläuft dagegen die Spaltung mit Salzsäure. Nach Analogie mit der Spaltung der Bisnitrosoketone sind dabei als primäre Produkte Bisnitrosylsäure des Ketoncarbonsäureesters und gechlorter β-Ketoncarbonsäureester zu erwarten nach der Gleichung:





von denen erstere nach den Erfahrungen W. Traubes[1]) bei den auf anderem Wege erhaltenen Isonitraminderivaten von β-Ketoncarbonsäureestern — diesen kommt offenbar die gleiche Constitution zu - in Gegenwart von Säure sofort zersetzt werden. Dass aber die Spaltung in der angegebenen Richtung verläuft, geht daraus hervor, dass in dem Reaktionsprodukt ein chlorhaltiges neutrales Oel — offenbar der gechlorte Ketoncarbonsäureester - - aufgefunden wurde. Daneben war in geringer Menge auch hier bei Anwendung alkoholischer Salzsäure α-Oximido-β-methyladipinsäureester gebildet, der seine Entstehung offenbar analoger Reaktion verdankt, wie die bei der Spaltung von Bisnitrosoketonen auftretenden Oximidosäuren.

Da nun Traube[2]) nachgewiesen hat, dass bei dem Zerfall der Isonitraminfettsäuren die entsprechenden α-Oximidosäuren entstehen, so ist die Bildung von α-Oximidosäuren auch hier wohl auf einen Zerfall intermedär gebildeter Isonitraminverbindungen zurückzuführen.

Der aus der Bisnitrosoverbindung durch Spaltung mit Salzsäure oder Natriumäthylat erhaltene α-Oximido-β-methyladipinsäureester zeigt nun bei im übrigen völlig analogem Verhalten einen um mehrere Grade höheren Schmelzpunkt, als der direkt aus dem Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäurester erhaltene, während beide bei der Verseifung die gleiche Oximidosäure vom Schmelzpunkt 162—163° lieferten. Es schien mir anfangs nicht unwahrscheinlich, dass die Schmelzpunktsdifferenz durch das Vorligen stereoisomerer Formen bedingt sei, doch wurde diese Annahme dadurch hinfällig, dass nach Versuchen Dieckmanns die auf analoge Weise

[1]) W. Traube. Ber. 27. 1507.
[2]) W. Traube. Ber. 28. 1790 u. Dissert. von J. Vogel Berlin 1898.

aus dem β-Ketopentamethylencarbonsäureester dargestellten Ester der α-Oximidoadipinsäure keine Schmelzpunktsdifferenz zeigen. Der Grund für die Verschiedenheit der Oximidoester muss demnach ein anderer sein und ist wohl darin zu sehen, dass eben der durch Condensation von β-Methyladipinsäureester erhaltene Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester nicht einheitlicher Natur ist und somit bei der Oximidierung ein Gemisch der beiden isomeren α-Oximido-β-methyladipinsäureester liefert, die sich bei den ungünstigen Löslichkeitsverhältnissen nicht völlig trennen lassen. Die Annahme, dass in dem höherschmelzenden Oximidoester aus der Bisnitrosoverbindung ein Produkt von grösserer Reinheit oder vielleicht völliger Einheitlichkeit vorliegt, findet ihre Erklärung darin, dass eben der Bisnitrosokörper, nur in einer Ausbeute von etwa 30% erhalten, zum grössten Teil oder ausschliesslich dem im Ausgangsmaterial vorwiegend vorhandenen Ketoncarbonsäureester von der Constitution I entspricht, während die Bisnitrosoverbindungen der andern, in geringer Menge vorhandenen Form ganz oder doch grösstenteils in den Langen bleibt und nicht oder doch nur in geringer Menge zur Abscheidung kommt. Die intermediäre Isolierung des Bisnitrosokörpers bewirkt nach dieser Annahme eine Art von Auslese der einen der beiden isomeren Ketonester und ermöglicht dadurch indirekt eine Trennung der durch Umkrystallisieren kaum trennbaren isomeren Oximidoester. Bemerkenswert ist dabei, dass selbst durch getrennte Operationen dargestellte Proben des Ketoncarbonsäureesters stets mit einander, auch in Bezug auf den Schmelzpunkt, völlig übereinstimmende Oximidoester lieferten, wenn nur die gleiche Reaktionsfolge eingehalten wurde.

Dass übrigens in beiden Produkten im wesentlichen die der Formel I entsprechenden Oximidoester vorlagen,

konnte dadurch erwiesen werden, dass sie bei der Verseifung in guter Ausbeute Oximidosäuren von gleichem Schmelzpunkt lieferten, die sich durch Ueberführbarkeit in β-Methylglutarsäure als die α-Oximido-β-methyladipinsäure der Formel I erwies.

Wie bereits eingangs erwähnt, hatte die Darstellung der Oximidosäure besonders deswegen Interesse, weil ihr Zerfall in das Halbnitril der Methylglutarsäure Aufschluss über die Konstitution des ursprünglichen Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters zu geben geeignet war.

Dieser Zerfall verläuft in analoger Weise, wie er von Hantzsch in zahlreichen anderen Fällen festgestellt ist.

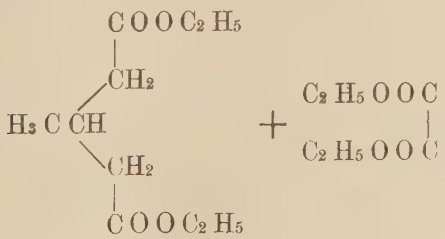
Die Oximidosäure ist in alkalischer Lösung völlig beständig, lässt sich auch in freiem Zustande unverändert aufbewahren und aus Wasser von etwa 60° umkrystallisieren. Erhitzt man die Oximidosäure für sich auf ihren Schmelzpunkt, so verliert sie Kohlensäure und Wasser, die quantitative Verfolgung zeigte, dass dabei ein Gewichtsverlust eintrat, wie er sich für Abspaltung von einem Molekül CO_2 und einem Molekül H_2O berechnet. Darnach ist also das resultierende Produkt das halbseitige Nitril der Methylglutarsäure.

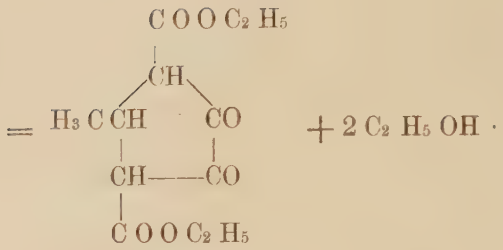
Ein anscheinend identischer Körper wurde erhalten, als die Oximidosäure mit Wasser gekocht wurde. Schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung, noch bevor der Siedepunkt erreicht ist, beginnt eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, nach deren Beendigung keine Oximidosäure unverändert vorhanden ist.

Der beim Abdampfen der Lösung hinterbleibende Rückstand enthält auch nach lange fortgesetztem Kochen nicht das nach Analogie mit Wolff's[1]) Erfahrung bei

[1]) Wolff, Ann. 260, 106 ff.

Oximidoglutarsäure zu erwartende saure Ammoniumsalz der Methylglutarsäure, vielmehr zeigte die auf Zusatz von Mineralsäure sofort auftretende Rotfärbung von Tropäolin o o an, dass die Reaktion in einem früheren Stadium stehen geblieben und entweder zum halbseitigen Nitril oder Monoamid der Methylglutarsäure führte. Beim Erwärmen der Oximidosäure mit Essigsäureanhydrid trat heftige Kohlensäureentwicklung ein. Das Erwärmen wurde solange fortgesetzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt war. Das so erhaltene Produkt ist, wie schon eingangs erwähnt wurde, in Analogie mit der gleichen Spaltung der α-Oximidopropionsäure und der α-Oximidobernsteinsäre, ebenfalls als das Halbnitril der Methylglutarsäure aufzufassen. — Durch Verseifung des nach einer der obigen Methoden erhaltenen Produktes mittelst Natronlauge wurde eine Säure erhalten, die schon nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt der β-Methylglutarsäure zeigte. Zur weiteren Identifizierung wurde die β-Methylglutarsäure esterifiziert und mit Oxalester kondensiert. In dieser Kondensation lag nun ein Mittel vor, auch in dem direkt erhaltenen Gemisch von α-Methylglutarsäure und β-Methylglutarsäure, letztere auch annähernd quantitativ zu bestimmen, denn die α-Methylglutarsäure gibt mit Oxalester kein krystallisierendes Produkt. Die Ausbeute, bei der nach nebenstehender Formel

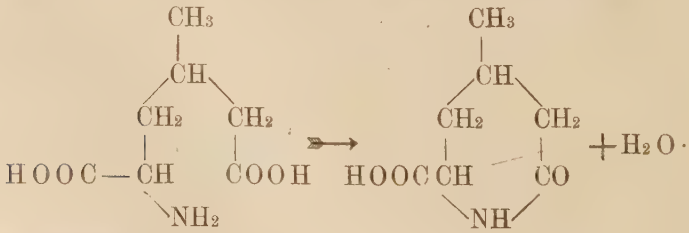




4 Methyl 1·2 Diketopentamethylen 3·5 Dicarbonsäureester verlaufenden Kondensation, kam der theoretischen sehr nahe. Damit ist also ein Beweis erbracht, dass die Ringschliessung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters zum bei weitem grössten Teile nach Formel I erfolgt, denn nur diese liefert durch Spaltung mit salpetriger Säure diejenige α-Oximido-β-methyladipinsäure COOH-C-CH_2-CH-

CH_2-COOH, welche unter CO_2 und H_2O Abspaltung in β-Methylglutarsäure überführbar ist.

Nun unterwarf ich die so erhaltene α-Oximido-β-methyladipinsäure der Reduktion, in der Hoffnung zur α-Amino-β-methyladipinsäure zu gelangen, die in sich den Charakter einer α-Aminocarbonsäure mit dem einer δ-Aminocarbonsäure vereinigt und als solche wahrscheinlich durch intramolekulare Wasserabspaltung in ein Derivat des Piperidons überführbar sein würde:



[1]) Dieckmann, Ber. 32. 1932.

Die Reduktion gelang leicht durch Zinn und Salzsäure und aus dem Reduktionsgemisch wurde nach Ausfällen des Zinns und Vertreibung der überschüssigen Salzsäure als Hauptprodukt ein nicht krystallisierender Körper erhalten, der bei der Behandlung mit Kupfercarbonat reichliche Mengen des, den α-Aminocarbonsäuren charakteristischen, schwer löslichen blauen Cusalzes abschied und sich dadurch als Chlorhydrat der Aminosäure erwies.

Als solches wurde es weiter durch Ueberführung in die Benzoylamido-β-methyladipinsäure, nach der von E. Fischer[1]) kürzlich empfohlenen Methode, mittels Benzoylchlorid und Natriumbicarbonat charakterisiert. Alle Versuche jedoch, aus dem Chlorhydrat der Aminosäure durch Entziehung der Salzsäure mittelst Silbercarbonat oder aus dem Kupfersalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff zur freien Aminosäure zu gelangen, schlugen fehl und statt ihrer wurde auch bei ganz vorsichtigem Verfahren direkt die aus ihr durch Ringschluss resultierende Methylpiperidoncarbonsäure erhalten. Die Tendenz zu dieser intramolekularen Wasserabspaltung unter Ringschluss ist so gross, dass sich sogar aus der Lösung des Chlorhydrats nach wiederholtem Abdampfen auf dem Wasserbade, zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure, Krystalle der Methylpiperidoncarbonsäure ausschieden. Nun zeigt die α-Aminoadipinsäure, wie Dieckmann fand, eine viel geringere Tendenz zur Wasserabspaltung, vielmehr gelingt es ohne Schwierigkeit, sie in freiem Zustande durch Eindampfen der wässerigen Lösung zu erhalten. Es liegt also hier ein eklatantes Beispiel für die wiederholt beobachtete Erscheinung vor, dass Seitenketten die intramolekulare Ringbildung begünstigen. Diese Unter-

[1]) E. Fischer. Ber. 32. 2454.

schiede in der Tendenz zur Ringbildung sind ganz analog den bei der δ-Aminovaleriansäure[1]) und δ-Amino-n-octylsäure[2]) beobachteten. Obgleich nur durch den Mehrgehalt einer Alkylgruppe von der δ-Aminovaleriansäure unterschieden, findet bei der δ-Amino-n-octylsäure die Laktambildung unter Ringschliessung schon beim Eindampfen in wässeriger Lösung statt, während sie bei ersterer nur durch Erhitzen über den Schmelzpunkt erreicht werden kann.

Im Gegensatz zu dem schwer löslichen, charakteristischen Kupfersalz der Aminosäure, liefert die Methylpiperidoncarbonsäure ein leicht lösliches, besonders in Lösung, wenig gefärbtes Kupfersalz, dagegen ein schwer lösliches Silbersalz. Merkwürdig ist, dass die aus ihrer wässerigen Lösung ausgeschiedene Säure selbst nach dem Trocknen im Exsiccator genau die prozentische Zusammensetzung der Amidosäure besitzt, was sich durch den Gehalt eines Moleküles Krystallwasser erklärt, das bei 110° abgespalten, beim Stehen an der Luft aber wieder allmählig aufgenommen wird. Dieses Krystallwasser findet sich auch in dem Silbersalz wieder, das es ohne Zersetzung bei 110° verliert.

Wie bei den Laktamen der δ-Aminocarbonsäuren, z. B. dem Piperidon selbst, gelingt es auch bei der von mir erhaltenen Methylpiperidoncarbonsäure, den Laktamring durch Einwirkung von Alkali oder Säure wieder aufzuspalten und sie in die Salze der α-Amido-β-methyladipinsäure zurückzuführen, wie durch Ueberführung in das charakteristische schwerlösliche Kupfersalz leicht nachgewiesen werden konnte.

Ein auffallendes Ergebnis der früheren Versuche Dieckmanns war es, dass die β-Ketoncarbonsäure-

---

[1]) Schotten Ber. 21. 2240.
[2]) Baum Ber. 19. 500.

ester der Pentamethylenreihe bei verschiedenen Reaktionen leichter Ringspaltung erleiden, als die der Hexamethylenreihe. Dieses zeigte sich z. B. in dem Verhalten gegen Ammoniak,[1]) hier erfolgte bei den β-Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe, im Gegensatze zu denen der Hexamethylenreihe, leicht Spaltung. Während der β-Ketohexamethylencarbonsäureester sehr leicht in den Tetrahydroanthranilsäureester, das Analogon des Amidocrotonsäureesters, übergeht, ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Pentamethylenreihe das durch Spaltung entstehende Adipinsäure-, resp. Methyladipinsäureamid. Weiter hat der Versuch Dieckmanns, Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester, nach Conrad und Limpach,[2]) durch Behandeln mit Isobutyljodid[3]) in alkoholischer Lösung zu alkylieren, zu dem überraschenden Resultat geführt, dass hier die Alkylierung nicht in normaler Weise, sondern nur unter gleichzeitiger Ringsprengung und Bildung eines Gemisches von β-Methyladipinsäureester und β-Methyl-α-isobutyladipinsäureester verlaufen war, während früher schon festgestellt war, dass β-Ketohexamethylencarbonsäureester sich nach dem genannten Verfahren normal alkylieren lässt. Zunächst wurde der früher aus bestimmten Gründen mit Isobutyljodid ausgeführte Versuch mit Methyljodid wiederholt, wobei sich ergab, dass zwar ein kleiner Teil des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureäthylesters normal alkylierbar war, die bei weitem grössere Menge des Ketonesters aber Ringspaltung erlitten hatte.

Die Versuche Isberts[4]) haben nun gelehrt, dass Propionylpropionsäureäthylester auch schon durch Na-

[1]) Dieckmanns Habilitationsschrift pag. 68.
[2]) Conrad und Limpach, Ann. 192, 153.
[3]) Dieckmanns Habilitationsschrift pag. 71.
[4]) Isbert, Ann. 234, 231.

triumäthylat ohne Gegenwart von Halogenalkyl gespalten wird, während der Propionylpropionsäuremethylester grössere Beständigkeit hat und in normaler Weise alkylierbar ist.

Es wurde nun die Alkylierung in alkoholischer Lösung auch auf den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäuremethylester übertragen, indes war auch hier die Ringspaltung vorwiegend. Wenn auch die Ausbeute an normal alkyliertem Produkt eine etwas grössere war, als beim Aethylester, so war auch hier bei der grösseren Menge Ringspaltung eingetreten, unter Bildung von Monomethyl- und Dimethyladipinsäuremethylester.

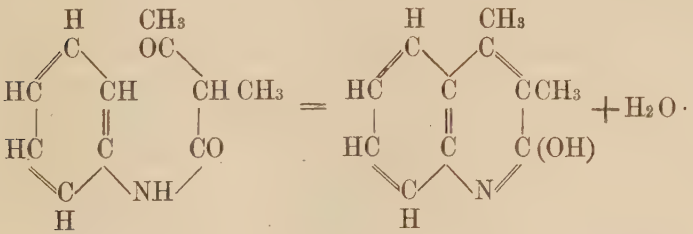
War somit normale Alkylierung nach Conrad und Limpach[1]) nicht glatt durchführbar, so liess sie sich im indifferenten Lösungsmittel erreichen, wie das auch beim Propionylpropionsäureester glatt gelingt. Für die praktische Ausführung des Versuches erwies sich die Anwendung von flüssiger Kaliumnatriumlegierung zweckmässiger als von Natrium allein, das sich sehr bald oberflächlich mit einer Schicht der Natriumverbindung bedeckte und dadurch der Einwirkung des Ketoncarbonsäureesters unzugänglich wurde. Durch dieses Verfahren gelang es sogar, die Isopropylgruppe in den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester in glatter Weise einzuführen und den Methylisopropylketopentamethylencarbonsäureester zu gewinnen, der bei der Ketonspaltung Methylisopropylketopentamethylen lieferte. Dieses Keton, das leider infolge unbefriedigenden Verlaufs der Ketonspaltung nur in kleiner Menge erhalten wurde, ist als Fünfring-Analogon des Menthons von Interesse. Bemerkenswert ist, dass der für Menthon charakteristische Pfeffermünzgeruch sich bei dem Analogon der Pentamethylenreihe nur stark abgeschwächt

[1]) Conrad und Limpach, Ann. 192, 153.

wiederfindet. Nachdem festgestellt war, dass der als Ausgangsmaterial dienende Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester nicht völlig einheitlicher Natur ist, ein gleiches also auch für sein Isopropylderivat und das aus ihm erhaltene Keton gilt, wurde von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen.

Um weitere Beiträge zur Kenntnis der cyklischen β-Ketoncarbonsäureester zu liefern, wurde eine Reihe von, beim Acetessigester durchgeführten, Condensationsreaktionen, auf den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester übertragen und dabei im wesentlichen das Resultat erhalten, dass er auch hierbei mit den Analogen der Fettreihe weitgehende Uebereinstimmung zeigt.

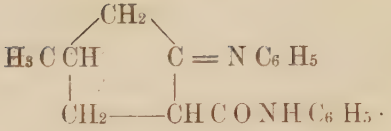
Knorr[1]) erhielt aus Methylacetessigäther und Anilin beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 150° das Anilid der Methylacetessigsäure und daraus durch Einwirkung concentrierter Schwefelsäure das β-γ-Dimethylcarbostyril:



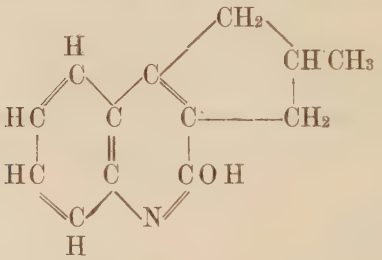
Der Prozess verlief beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester in der ersten Phase anders, es liess sich nämlich nach dem Erhitzen des Körpers mit Anilin auf 150° ein Körper isolieren, der sowohl in der Carboxyl als auch in der Carbonylgruppe einen Anilinrest aufgenommen hatte, entsprechend der Formel:

---

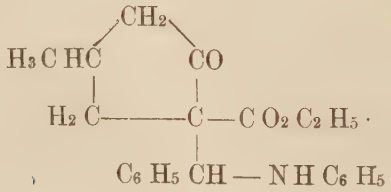
[1]) Knorr, Ann. 245, 358.



Bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure tritt auch auch hier unter Abspaltung des einen Anilinrestes Kondensation ein, es bildet sich ein Körper, der nach seiner Zusammensetzung ein völliges Analogon mit den aus Alkylacetessigestern erhaltenen alkylierten Carbostyrilen ist und ein Carbostyrilderivat nebenstehender Formel darstellt, das also einen Pentamethylenring mit dem Pyridinkern des Chinolinringes kondensiert enthält:



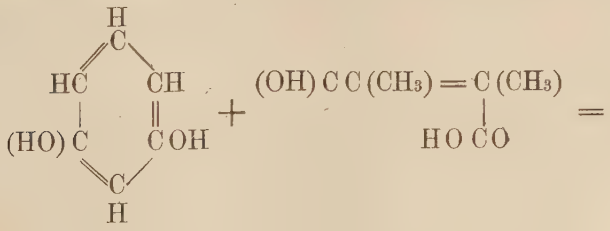
Ferner wurde der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester nach Schiff[1]) mit Benzalanilin kondensiert, wie dort mit Acetessigester, so trat auch hier schon beim Erwärmen die Kondensation ein. Dem entstandenen Körper ist nebenstehende Konstitutionsformel beizulegen:



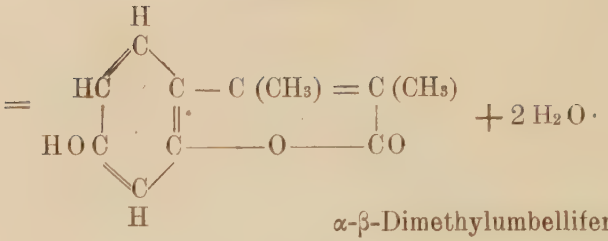
[1]) Schiff, Ber. 30, 601.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf den β-Ketohexamethylencarbonsäureester erhielt Dieckmann[1]) ein Analogon des β-Amidocrotonsäureesters, welches als Δ′-Tetrahydroanthranilsäureester angesprochen wurde. Es gelang Dieckmann[2]) nicht, beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester einen analogen Körper zu fassen, sondern als Hauptprodukt wurde das Methyladipinsäureamid erhalten, welches durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse als solches identifiziert wurde, nebenher entstand in untergeordneter Menge ein Produkt von Schmelzpunkt 129°, welches, weil es momentan mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung gab, als das Amid der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure betrachtet wurde. Der von mir wiederholte Versuch führte nur zur Bestätigung obiger Resultate; das β-Methyladipinsäureamid wurde leicht in reinem Zustande erhalten, während es nicht gelang, das daneben entstandene Amid der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure analysenrein abzuscheiden. Es gelang auch bei diesen Versuchen nicht, die Bildung eines dem Δ′-Tetrahydroanthranilsäureester analogen Derivates nachzuweisen.

Durch Kondensation von Acetessigester und seinen monoalkylierten Derivaten mit Resorcin und Pyrogallol gelangte von Pechmann[3]) [4]) zu Umbelliferon-, resp. Daphnetinderivaten. So erhielt er zum Beispiel aus Methylacetessigester und Resorcin das α-β-Dimethylumbelliferon.

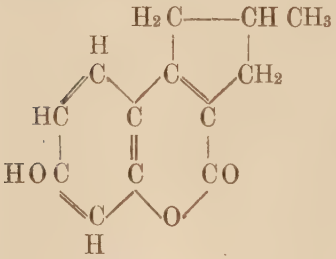


[1]) Dieckmanns Habilitationsschrift pag. 82.
[2]) Dieckmanns Habilitationsschrift 68.
[3]) v. Pechmann und Duisberg Ber. 16, 2122.
[4]) v. Pechmann und Cohen Ber. 17, 2187,



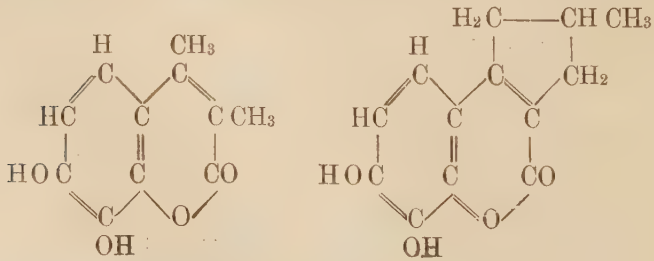
α-β-Dimethylumbelliferon.

Ebenso glatt liess sich die Kondensation auch beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester mit Resorcin und Pyrogallol durch Einwirkung von Schwefelsäure ausführen. Dem α-β-Dimethylumbelliferon entspricht hier ein Körper, dem beistehende Konstitutionsformel zukommt:



analog α-β-Dimethylumbelliferon.

Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Methl-β-ketopentamethylencarbonsäureester und Pyrogallol erhält man das dem Dimethyldaphnetin entsprechende Kondensationsprodukt:



Dimethyldaphnetin.

Die Analogie der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesterderivate mit den Methylacetessigesterderivaten beschränkt sich indessen nicht allein auf ihre Bildungsweise und Konstitutionsformel, sondern sie zeigen auch in physikalischer und chemischer Beziehung, so z. B. in Bezug auf ihre Löslichkeitsverhältnisse und Fluorescenzerscheinungen unverkennbare Analogien.

Die Einwirkung nascierenden Wasserstoffs auf den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester führte in analoger Weise wie beim β-Ketohexamethylencarbonsäureester zum Hexahydrosalicylsäureester,[1]) auch hier zu dem entsprechenden Derivat, nämlich zum Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäureester. Sorgt man bei der Reduktion durch Natriumamalgam dafür, dass das bei der Reaktion frei werdende Alkali sogleich in Bicarbonat übergeführt wird, so gelingt es, die Verseifung und damit die Säurespaltung ganz zu vermeiden und den Ester in fast berechneter Menge zum Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäureester zu reduzieren. Durch Verseifung dieses Reduktionsproduktes mit methylalkoholischem Kali gelangte man leicht zu der Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäure und diese liess sich sowohl durch Kochen mit 45% Schwefelsäure, als auch durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 110°, am glattesten aber durch Destillation unter Wasserabspaltung in die Methylcyclopentenmethylsäure überführen. Da sowohl diese ungesättigte Säure, als auch die ihr zu Grunde liegende Oxysäure nicht krystallisiert erhalten werden konnten und sie ausserdem nicht völlig einheitlicher Natur sind, wie dies für das Ausgangsmaterial, den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester nachgewiesen ist, wurde von ihrer weiteren Untersuchung Abstand genommen und wurden die hier gesammelten

---

[1]) Dieckmanns Habilitationsschrift pag. 86.

Erfahrungen verwertet, um die Reduktion des β-Ketopentamethylencarbonsäureesters zu studieren.

Auch hier gestaltete sich die Reduktion durch Natriumamalgam unter den angegebenen Bedingungen sehr glatt und führte in fast quantitativer Ausbeute zum β-Oxypentamethylencarbonsäureester (Cyclopentanol-2-methylsäureester [1]). Die durch Verseifung aus diesem erhaltene Säure konnte nicht krystallisiert erhalten werden, durch Abspaltung von Wasser, nach dem, oben bei der Methyl-β-oxypentamethylencarbonsäure angegebenen, Verfahren, lieferte sie in glatter Weise, die bereits auf verschiedenen anderen Wegen [1] [2] [3] dargestellte Cyclopenten-(1)-methylsäure (1), aus der durch Kalischmelze Adipinsäure erhalten werden konnte.

[1] Perkin jun. und Haworth, Journ. Chem. Soc. 65, 90.

[2] J. Wislicenus und Gärtner, Ann. 275, 333.

[3] v. Baeyer und H. v. Liebig, Ber. 31, 2108.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Die nach Semmler[1]) aus Pulegon gewonnene β-Methyladipinsäure wurde durch Alkohol und Schwefelsäure esterifiziert, und der Ester nach der allgemeinen Darstellungsweise von cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern in den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester übergeführt. Dabei konnte ich ohne Verminderung der Ausbeute grössere Portionen auf einmal verarbeiten und verfuhr folgendermassen.

40 g Ester wurden mit 8 g (etwa 1 Molekül) drahtförmigem Natrium in einen Rundkolben mit Kühler gebracht. Nach Zusatz von nicht zu wenig, etwa einem halben Kubikcentimeter absoluten Alkohols, trat nach einigen Minuten beim Erwärmen im Oelbade auf etwa 40° eine stürmische Reaktion ein. Um zu bewirken, dass das Natrium möglichst vollständig zur Wirkung gelangte, wurde solange kräftig geschüttelt, bis nach einigen Minuten der ganze Kolbeninhalt zu einem festen Kuchen erstarrt war. Zur Vollendung des Prozesses wurde die Reaktionsmasse noch eine halbe Stunde auf 140° erwärmt. Die so erhaltene gelblich weisse Masse wurde alsdann zerkleinert und in kleinen Mengen in,

[1]) Semmler. Ber. 23. 3515.
[2]) Dieckmanns Habilitationsschrift pag. 56.

mit Eis versetzte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Um die durch unangegriffenes Natrium sonst leicht hervorgerufene Entzündung zu verhindern, erwies sich Ueberschichten der Schwefelsäure mit Aether als zweckmässig. Der, in Aether aufgenommene, Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wurde mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers fraktioniert. Der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester siedet unter 13 mm Druck bei 115—118°. Die Ausbeute betrug 20 g = 64 % der Theorie.

Völlig rein erhält man ihn durch Vermittlung des Kupfersalzes, das zweckmässig analog der von W. Wislicenus[1]) neuerdings für die Darstellung des Kupferacetessigesters gegebenen Vorschrift dargestellt wurde. Der mit etwa einem halben Volumen Aether vermischte Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wurde mit der berechneten Menge einer kalt gesättigten wässerigen Kupferacetatlösung (ca. 1 : 15) kräftig geschüttelt. In der Aetherschicht scheidet sich dann die grössere Menge der ganzen Ausbeute krystallinisch ab. Das zeisiggrüne Salz wurde abfiltriert und mit etwas Alkohol und Aether gewaschen. Das Filtrat schied nach Abstumpfung frei gewordener Essigsäure durch Natronlauge weitere Mengen des Kupfersalzes ab. Die gesamte Ausbeute des so dargestellten Kupfersalzes betrug bei Anwendung von nur durch Destillation gereinigtem Ketoncarbonsäureester 80 % der Theorie. Der, aus demselben durch Schütteln mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhaltene, reine Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester siedete unter 13 mm Druck bei 115—116°.

---

[1]) Wislicenus, Ber. 32. 3153.

Spaltung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters durch Einwirkung von salpetriger Säure auf seine Natriumverbindung.

Ein Versuch, die Spaltung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters durch salpetrige Säure nach dem von V. Mayer und Züblin[1]) bei den Homologen des Acetessigesters angewandten Verfahren durchzuführen, lieferte in mangelhafter Ausbeute ein öliges Produkt, das durch Verseifung mit Alkali in die krystallisierende α-Oximido-β-methyladipinsäure übergeführt werden konnte und somit den als Reaktionsprodukt zu erwartenden Körper, die α-Oximido-β-methyladipinestersäure enthielt.

Bessere Ausbeute wurde erhalten, als die Spaltung durch salpetrige Säure nach einer von Hantzsch[2]) beim Propiopropionsäureäther angewandten Methode ausgeführt wurde. In die mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzte absolut alkoholische Lösung des Ketonesters wurde salpetrige Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,35) geleitet, bis die Flüssigkeit neutral oder schwach sauer reagierte. Der Alkohol wurde alsdann auf dem Wasserbade, oder besser im Exsikkator vertrieben. Der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert, der Oximidoester mit Aether aufgenommen und mit Sodalösung gewaschen. Beim Abdunsten des Aethers im Vacuum blieb der α-Oximido-β-methyladipinsäureester als bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Der Oximidoester wurde durch Aufstreichen auf Thon von anhängendem Oel befreit und durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin in farblosen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 59—60° erhalten. Die Ausbeute betrug 25 bis 30% der Theorie.

[1]) V. Meyer und Züblin. Ber. 11. 692.

[2]) Hantzsch. Ber. 20. 1320.

In erheblich grösserer Ausbeute wurde der Oximidoester erhalten, als die Spaltung nach der von Claisen[1]) beim Acetessigester angewandten Methode mittelst Salpetrigsäureester und Natriumaethylat ausgeführt wurde

17 g Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wurden mit 8 g (etwas mehr als 1 Molekül) Aethylnitrit gemischt und die grünblau gefärbte Flüssigkeit zu einer, durch Eiswasser gekühlten, Lösung von 2,3 g (1 Molekül) Na in 50 ccm Alkohol langsam unter Schütteln gegossen. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht in gut verschlossenem Gefäss stehen gelassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols und Zerlegen der Natriumverbindung des Oximidoesters mit Schwefelsäure, wurde der α-Oximido-β-methyladipinsäureester mit Aether aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und alsdann nach Vertreiben des Aethers im Exsikkator oder auf dem Wasserbade krystallinisch erhalten.[2])

Der α-Oximido-β-methyladipinsäureester ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln, speziell Alkohol, Aether, Benzol, ausserordentlich leicht löslich, schwer in Ligroin, aus dem er in farblosen Nädelchen krystallisiert. Er löst sich in Natronlauge farblos auf und wird aus dieser Lösung durch CO_2 wieder abgeschieden. Die Ausbeute betrug 50% der Theorie.

Analyse: 0,1953 g gaben 0,3860 g CO_2 und 0,1400 g H_2O. 0,2456 g gaben 13,5 ccm N bei 20° und 719 mm.

---

[1]) Claisen nnd Stock. Ber. 20. 655.

[2]) Man kann auch in der Weise verfahren, dass man zuerst den Ketonester zu der alkoholischen Natriumaethylatlösung giebt und dann allmählich das Aethylnitrit hinzusetzt. Dabei scheidet sich die Natriumverbindung des Ketonesters als weisser Niederschlag ab, und es bedarf längeren Umschüttelns, um das Aethylnitrit in Reaction zu bringen. —

Berechnet für $C_{11}H_{14}NO_5$:	Gefunden
C 53,87 %	53,90 %
H 7,75 %	7,98 %
N 5,71 %	5,94 % [1])

Das Verseifen des Esters zur α-Oximido-β-methyladipinsäure wurde durch Behandlung mit überschüssigem, methylalkoholischem Kali zuerst in der Kälte, dann noch kurze Zeit unter Erwärmen am Rückflusskühler bewirkt. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade verjagt und die α-Oximido-β-methyladipinsäure durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung starker Erwärmung in Freiheit gesetzt. Die wässerige Lösung wurde mit Ammonsulfat gesättigt und derselben die Oximidosäure mittelst Aether entzogen. Beim Abdunsten der getrockneten ätherischen Lösung schied sich die Säure als krystallinische Masse ab. Die Oximidosäure wurde aus der 15fachen Menge 60° warmen Wassers umkrystalli-

[1]) Die Zweckmässigkeit dieser Oximidierungsmethode vor den anderen zeigte sich auch, als Methyl- und Aethylacetessigester auf Oximidoester verarbeitet wurden. Während nach der Hantzschen Methode durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Natriummethylacetessigesters nur 50 % Oximidoester erhalten wurden, wurden nach dieser 77 % der Theorie an Oximidokörper erhalten. Schmelzpunkt 93—94°.

Stickstoffbestimmung:

0,1511 gr. gaben 15 ccm N bei 12,5° und 710 mm.

Berechnet für $C_5H_9NO_3$:	Gefunden:
N 10,69 %	10,97 %.

Beim Aethylacetessigester wurden 62 % der theoretischen Ausbeute an Oximidobuttersäureester erhalten. Schmelzpunkt 62—63°.

Stickstoffbestimmung:

0,1115 gr. gaben 10,2 ccm N bei 16° und 719 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}NO_3$	Gefunden:
N 9,66 %	9,92 %.

siert und daraus beim Erkalten in kleinen rhombenförmigen Krystallen, die zu Krusten vereinigt sind, erhalten. Die Säure schmilzt bei 162—163° unter teilweiser Zersetzung, sie ist in Alkohol leicht, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff löslich.

Analyse: 0,2447 g gaben 0,3986 g CO_2 und 0,129 g H_2O. 0,1784 g gaben 11,85 ccm N bei 13° und 722 mm.

Berechnet für $C_7H_{11}NO_5$:	Gefunden:
C 44,44%	44,42%
H 5,82%	5,86%
N 7,41%	7,45%

Die Titration wurde mit $^1/_{10}$ Normalalkali unter Benützung von Phenolphtaleïn als Indikator ausgeführt. 0,2497 g Oximidosäure brauchten zur Neutralisation 26,30 ccm $^1/_{10}$ Normalkali. Berechnet für $C_7H_{11}NO_5$ 26,43 ccm.

Da die Oximidosäure in grösserer Menge zur Verwendung kam, wurde der Ester bei weiterer Darstellung nicht isoliert, sondern gleich in seiner alkoholischen Lösung durch methylalkoholisches Kali verseift. Die Ausbeute der so direkt dargestellten α-Oximido-β-methyladipinsäure betrug etwa 55% der Theorie.

Salze der Oximidosäure: Das Natriumsalz, durch Eindampfen der mit Natronlauge genau neutralisierten Lösung erhalten, krystallisiert in wasserhellen Krystallblättchen. Das Ammoniumsalz in farblosen, zu Warzen vereinigten Nädelchen. Das Bariumsalz, aus der Säure mit Bariumcarbonat dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich und lässt sich aus der wässerigen Lösung amorph durch Alkohol ausfällen, bei vorsichtigem Eindunsten der wässerigen Lösung wurde es indessen auch in wasserhellen Prismen erhalten.

Besonders charakteristisch ist das schwer lösliche, saure Silbersalz, welches beim Versetzen einer wässerigen

Lösung der Oximidosäure mit Silbernitrat entsteht. Da β-Methyladipinsäure, ebensowenig wie die anderen Glieder der Bernsteinsäurereihe, derartige Bildung saurer Silbersalze zeigt, so ist dieselbe wohl sicher auf den acidifizierenden Einfluss der, dem einen Carboxyl benachbarten, Oximidogruppe zurückzuführen. Das Salz lässt sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren. Die silberweissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen zeichnen sich durch ihre relativ grosse Beständigkeit sowohl gegen Licht, als auch gegen Wärme aus. Auch bei längerem Erhitzen auf 110° erleidet das Salz keine Zersetzung, während es bei stärkerem Erhitzen verpufft.

Analyse: 0,2425 g exsikkatortrockene Substanz gaben 0,0888 g Ag.

Berechnet für $C_7 H_{10} NO_5 Ag$:	Gefunden:
Ag 36,46 %	36,62 %

Das neutrale Silbersalz wurde aus dem Ammoniumsalz durch Zusatz von Silbernitrat als farbloser, krystallinischer Niederschlag erhalten, es ist in Wasser noch schwerer löslich, als das saure Silbersalz und weniger licht- und wärmebeständig als dieses. Es verpufft leicht beim Erhitzen.

Analyse: 0,4462 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,24 g Ag.

Berechnet für $C_7 H_9 NO_5 Ag_2$:	Gefunden:
Ag 53,59 %	53,79 %

Einwirkung von Aethylnitrit in Gegenwart von Salzsäure oder Acetylchlorid auf Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Nach den Angaben Stocks[1]) verläuft die Spaltung und Oximidierung der Acetessigester-Homologen mit Aethylnitrit am besten in Gegenwart von Salzsäure

[1]) Claisen und Stock. Ber. 20. 655.

oder Acetylchlorid. In der Hoffnung, die Ausbeute an α-Oximido-β-methyladipinsäureester noch weiter erhöhen zu können, liess ich daher unter gleichen Umständen Aethylnitrit auf den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester einwirken. 3,4 g ($^1/_{50}$ Molekül) Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wurden mit etwas mehr als der aequimolekularen Menge 1,5 g Aethylnitrit kalt gemischt und zu diesem Gemisch 2 Tropfen Acetylchlorid gesetzt. Die Lösung färbte sich alsbald intensiv grün und liess nach einigen Stunden, während welcher Zeit durch Eiswasser gekühlt wurde, einen rein weissen krystallinischen Niederschlag fallen, der sich bei weiterem Stehen unter allmählichem Uebergang der grünen Farbe in eine gelbe vermehrt und nach etwa 12 Stunden sein Maximum erreicht hatte. Bei noch längerem Stehen ging der ausgeschiedene Körper unter Zersetzung teilweise in Lösung. Gleiche Erscheinungen traten auch ohne Zusatz von Acetylchlorid ein, die Abscheidung der Bisnitrosoverbindung erfolgte langsamer und in grösseren prismatischen Krystallen. Der weisse Körper wurde darauf abfiltriert und mit Aether mehrere Male gewaschen, die Ausbeute betrug 35 % vom Gewicht des angewandten Ketonesters.

Die so entstandene Verbindung Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Benzol, noch schwerer in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, kaum in Aether. Aus der Lösung in Chloroform kann der Körper durch Zusatz von Methylalkohol zum Teil in krystallinischem Zustande ausgefällt werden. Beim Erwärmen in obigen Lösungsmitteln tritt Grünfärbung unter rasch fortschreitender Zersetzung ein, sodass Umkrystallisieren nur sehr unvollkommen gelingt.

Im Gegensatz zur Oximidosäure und deren Ester gibt die Verbindung mit Phenol und Schwefelsäure die

Liebermannsche Reaktion in grosser Schärfe. Erwärmt man eine kleine Menge der Substanz mit überschüssigem Phenol und wenig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so nimmt die Mischung deutlich violette Färbung an und löst sich im überschüssigen Alkali mit tiefblauer Farbe. Die Bisnitrosoverbindung schmilzt nach vorübergehender Grünfärbung ziemlich scharf bei 94° unter Gasentwicklung. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das Nitrosoderivat des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters stimmen, doch zeigte die beim analogen Derivat des Methylesters ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, dass die bimolekulare Verbindung, also Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester vorlag (s. theoret. Teil).

Analyse: 0,2050 g gaben 0,4063 g CO_2 und 0,1161 g H_2O. 0,1772 g gaben 11,4 ccm N bei 12° und 702 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{26}N_2O_8$:	Gefunden:
C 54,27%	54,06%
H 6,53%	6,29%
N 7,04%	7,05%

Bisnitrosoverbindung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäuremethylesters.

Die Bisnitrosoverbindung des Methylesters der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure wurde ganz analog jener des Aethylesters dargestellt. Die Ausbeute übertraf auch hier nicht 30% der Theorie. Die Bisnitrosoverbindung des Methylesters ist in allen organischen Lösungsmitteln schwerer löslich, als jene des Aethylesters. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 94°.

Analyse: 0,2256 g gaben 15,5 ccm bei 13,5° und 719 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{22}N_2O_8$:	Gefunden:
N 7,57%	7,68%

Das Molekulargewicht wurde aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes bestimmt und erwies das Vorliegen der bimolekularen Verbindung. Lösungsmittel Nitrobenzol.

	I	II	III
Gewicht der Substanz	0,1525	0,2120	0,3343
Gewicht des Lösungsmittels	27,897	30,85	32,060
Depression d. Gefrierpunkt.	0,100	0,12	0,195
Konstante	70,70	70,70	70,70

Molekulargewicht für $C_{16} H_{22} N_2 O_8$ 370

Gefunden:

I 387 II 405 III 388

Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit alkoholischer Kalilauge.

Uebergiesst man den Bisnitrosokörper (1 Mol.) mit überschüssigem, methylalkoholischem Kali (ber. 6 Mol.), so tritt momentan unter Wärmeentwicklung Reaktion ein, und in kurzer Zeit löst sich der Bisnitrosokörper mit gelbbrauner Farbe auf. Um die Einwirkung sicher zu Ende zu führen, wurde die erhaltene Lösung zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmt, dann auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Der Rückstand wurde unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit Schwefelsäure stark angesäuert und ausgeäthert. Beim Abdampfen des Aethers hinterblieb eine Säure, die sich mit der oben (pag. 36) beschriebenen α-Oximido-β-methyladipinsäure völlig identisch erwies. Schmelzpunkt 162—163°.

Analyse: 0,1008 g gaben 8 ccm N bei 11° und 720 mm.

Berechnet für $C_7 H_{11} O_5$:	Gefunden:
N 7,41 %	7,61 %

Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit Natriumaethylat.

1,5 g Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wurden mit 0,18 g Na in 5 ccm absolutem Alkohol zusammengebracht, wobei unter Wärmeentwicklung und schwacher Gelbfärbung in kurzer Zeit Lösung eintrat. Nach eintägigem Stehen im verschlossenen Gefäss und darauffolgendem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade, hinterblieb ein bräunlicher Rückstand, aus dem sich durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ein Oel abschied. Dieses wurde in Aether aufgenommen und durch Ausschütteln mit Sodalösung von sauren Beimengungen befreit. Beim Abdampfen des Aethers im Exsikkator hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus leichtflüchtigem Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 64—65° erhalten wurde. Bei der Analyse ergab er die für α-Oximido-β-methyladipinsäureester berechneten Zahlen.

Analyse: 0,1237 g gaben 6,3 ccm N bei 7° und 724 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_5$:	Gefunden:
N 5,71 %	5,88 %

Mit dem durch Einwirkung von Aethylnitrit und Natriumaethylat auf den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester erhaltenen Oximidoester zeigte dieser, bis auf den um mehrere Grade höheren Schmelzpunkt, völlig gleiche Eigenschaften und lieferte auch bei der Verseifung ein Produkt, welches dem Verseifungsprodukt von jenem, nämlich der schon beschriebenen α-Oximido-β-methyladipinsäure völlig identisch war, sodass die Schmelzpunktsdifferenz — wie im theoretischen Teil eingehend begründet wurde — wohl nur auf grössere Reinheit, resp. Einheitlichkeit zurückzuführen ist, zumal auch Spaltung des Bisnitrosokörpers mit alkoholischer Salzsäure einen Oximidoester vom gleichen Schmelzpunkt ergab.

Spaltung der Bisnitrosoverbindung mit alkoholischer Salzsäure.

2 g des Bisnitrosomethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters wurden mit viel, etwa 20 ccm, bei 0° gesättigter, alkoholischer Salzsäure übergossen und mit dieser unter häufigem Schütteln stehen gelassen, bis im Verlauf mehrerer Tage, die nur sehr langsam unter Lösung des Bisnitrosokörpers eintretende Umsetzung beendet war. Die so erhaltene, bräunlich gefärbte Lösung hinterliess beim Verdunsten im Vacuum über Natronkalk ein rotbraunes dickflüssiges Oel. Aus der, durch Ausschütteln mit Sodalösung von sauren Bestandteilen befreiten, ätherischen Lösung desselben schieden sich beim Verdunsten des Aethers farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpunkt 64—65° zeigten und sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem, durch Spaltung vermittelst Natriumaethylat, erhaltenen Produkt, sich also als α-Oximido-β-methyladipinsäureester erwiesen. Ausbeute kaum 0,2 g.

Stickstoffbestimmung: 0,1613 g gaben 8,5 ccm N bei 10° und 715 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{19}NO_5$:	Gefunden:
N 5,71 %	5,93 %

Ueberführung der α-Oximido-β-methyladipinsäure in die β-Methylglutarsäure.

1,403 g Säure wurden im Oelbade für sich erhitzt. Sobald die Schmelztemperatur erreicht ist, tritt starkes Aufschäumen ein unter Entweichen von Kohlensäure und Wasserdampf. Es entstand, wie aus der Analyse hervorgeht, wenigstens zum bei weitem grössten Teil, das halbseitige Nitril der Methylglutarsäure:

1,403 g verloren 0,436 g. Berechnet für $C_6H_9NO_2$ bei Verlust von 1 Molekül CO_2 und 1 Molekül H_2O: 32,80 %. Gefunden 31,08 %.

1 g α-Oximido-β-methyladipinsäure wurde mit etwa 20 ccm Wasser so lange gekocht, als Entweichen von CO_2 nachweisbar war. Der Flüssigkeit zugesetztes Tropöolin oo wurde schon durch einige Tropfen Normalsalzsäure deutlich rot gefärbt, ein Beweis, dass das saure Amid oder die Nitrilcarbonsäure und nicht das saure Ammoniumsalz der β-Methylglutarsäure vorlag.

Endlich wurde 1 g Oximidosäure mit 2 g Essigsäureanhydrid gelinde erhitzt, wobei unter lebhafter Kohlensäureentwicklung Lösung eintrat. Sobald bei weiterem Erwärmen keine Gasentwicklung mehr zu bemerken war, wurde die Reaktion als beendigt angesehen. Es gelang nicht das entstandene Produkt, eine ölige Flüssigkeit, über Natronkalk im Exsikkator zur Krystallisation zu bringen.

Die, nach oben stehenden Methoden, gewonnenen Produkte wurden mit Natronlauge verseift, durch Zusatz von Schwefelsäure die Methylglutarsäure in Freiheit gesetzt und die mit Ammonsulfat gesättigte Lösung ausgeäthert. Die nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibende Methylglutarsäure hatte schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff Chloroformgemisch den Schmelzpunkt 85—86°, α-Methylglutarsäure schmilzt bei 76°. Die umkrystallisierte Säure ist also, da ihr Schmelzpunkt mit dem für β-Methylglutarsäure angegebenen übereinstimmt, frei von α-Methylglutarsäure, reine β-Methylglutarsäure.

Analyse: 0,2775 g gaben 0,5000 g CO_2 und 0,1731 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4$:	Gefunden:
C 49,31%	49,15%
H 6,85%	6,93%

Auch die Kondensation des Oxalesters mit der esterifizierten Säure bewies, dass hier reine β-Methylglutarsäure vorlag, dieselbe wurde nach der von Dieck-

mann[1]) ausgearbeiteten Methode ausgeführt. Aus 2 g Methylglutarsäureester wurden reichlich 1,5 g 4 Methyl 1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäureester vom richtigen Schmelzpunkt 108° gewonnen.

Analyse: 0,2259 g gaben 0,4649 g CO_2 und 0,1253 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6$:	Gefunden:
C 56,25%	56,13%
H 6,25%	6,16%

Um womöglich einen Einblick in das quantitative Verhältnis zu erlangen, in welchem die beiden isomeren Ketonester in dem durch Kondensation des β-Methyladipinsäureesters entstandenen Produkt vorhanden waren, verfuhr ich nach folgender Ueberlegung. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die beiden Isomeren bei der Spaltung mit Aethylnitrit und Natriumaethylat in analoger Weise und mit wenigstens annähernd relativ gleicher Ausbeute in die zugehörigen Oximidosäuren überführbar sind, dass also aus den Mengenverhältnissen der erhaltenen isomeren Oximidosäuren, wenigstens annähernd, auch das der isomeren Ketoncarbonsäureester erschlossen werden kann. Es handelte sich also darum, die möglichst quantitativ abgeschiedene rohe Oximidosäure, eventuell nach Trennung von öligen Verunreinigungen, ihrer ganzen Menge nach auf Methylglutarsäure zu verarbeiten und diese in Form ihres Esters durch Kondensation mit Oxalester quantitativ auf ihren Gehalt an β-Methylglutarsäureester zu prüfen.

Zu diesem Zweck wurden 8 g Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester in der oben beschriebenen Weise mit Aethylnitrit und Natriumaethylat behandelt. Ohne ihn zu isolieren, wurde der entstandene Oximidoester mit alkoholischer Kalilauge direkt verseift und darauf die Oximidosäure nach Sättigen mit Ammon-

[1]) Dieckmann Ber. 31. 1932.

sulfat der Lösung durch Aether entzogen. Nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum wurde eine farblose Krystallmasse, welche durch ein Oel verunreinigt war, erhalten. Nun wurde die krystallisierte und ebenso die im öligen Produkt eventuell vorhandene Oximidosäure jedes für sich durch Kochen mit Wasser und nachfolgender Verseifung mit Natronlauge in das Natriumsalz der Methylglutarsäure übergeführt und letzteres darauf zur Trockne eingedampft. Das, aus dem krystallisierten Rohprodukt direkt ohne vorherige Reinigung durch diesen Prozess, erhaltene Natriumsalz der Methylglutarsäure wurde, ohne vorherige Isolierung der freien Säure, durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure in Methylglutarester übergeführt, der unter 14 mm bei 129—130° siedete. Dieser Methylglutarsäureester, der nach dem bei seiner Darstellung angewandten Verfahren α- und β-Methylglutarsäureester in annähernd dem gleichen Verhältnis enthalten musste, in dem die entsprechenden Oximidosäuren im angewandten Ausgangsprodukt vorlagen, lieferte bei der Kondensation mit Oxalester in guter Ausbeute ein krystallisierendes Kondensationsprodukt.

In ganz entsprechender Weise wurde auch aus dem, der krystallisierten Oximidosäure beigemengten, ölartigen Produkt ein Ester erhalten, der, seinem Siedepunkt nach, ebenfalls grösstenteils aus Methylglutarsäureester bestand. (Daneben enthält er wahrscheinlich noch etwas β-Methyladipinsäureester, dessen Entstehungsweise auf partielle Säurespaltung des Ketonesters bei dem angewandten Oximidierungsverfahren zurückzuführen ist.) Auch in diesem Ester konnten durch Kondensation mit Oxalester geringe Mengen β-Methylglutarsäureester nachgewiesen werden, indessen blieb das Produkt zum grössten Teil ölig und bestand demnach nur zum kleinen Teil aus β-Methylglutarsäureester, vorwiegend wohl aus α-Methylglutarsäureester.

Wenn auch das Resultat dieses Versuches infolge des zu wenig quantitativen Verlaufes der einzelnen Reaktionen einen genauen Einblick in die Mengenverhältnisse der beiden Isomeren nicht gegeben hat, so ist doch durch ihn, schärfer noch als durch die Isolierbarkeit der β-Methylglutarsäure, erwiesen, dass jedenfalls das Isomere von der Formel I (pag. 2) die Hauptmenge des Ketoncarbonsäureesters bildet.

Reduktion der α Oximido-β-methyladipinsäure. Kupfersalz der α-Amino-β-methyladipinsäure.

10 g feingepulverte α-Oximido-β-methyladipinsäure wurden in einer Pulverflasche mit etwa 20 g Zinn und 120 ccm Salzsäure zusammengebracht. Nach etwa zweistündigem Rühren war die Oximidosäure in Lösung gegangen. Nachdem vom ungelösten Zinn abfiltriert und das Filtrat zur Vertreibung der Salzsäure zur Trockne eingedampft worden war, wurde das Zinn aus der verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefüllt.

Dem so gewonnenen Hydrochlorat der α-Amino-β-methyladipinsäure wurde, nach Abfiltrieren des Schwefelzinns und Einengen der wässerigen Lösung, aufgeschlämmtes Kupfercarbonat im Ueberschuss zugesetzt und damit etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die heisse Flüssigkeit wurde nun vom Kupfercarbonat abfiltriert. Das α-Amino-β-methyladipinsaure Kupfer scheidet sich nach einigem Stehen in schön blau gefärbten, krystallinischen Flocken ab, da es sich erst in ungefähr 1100 Teilen Wasser löst, kann man das Kupferchlorid durch Waschen mit heissem Wasser vollständig entfernen. Das Salz krystallisiert mit zwei Molekülen Wasser, welches es schon beim Trocknen im Exsikkator verliert.

Analyse: 0,7004 g — lufttrocken — verloren im Vacuum 0,0909 g H_2O.

Berechnet für $C_7 H_{11} NO_4 Cu + 2 H_2O$: Gefunden:
H_2O 13,23% 12,98%
0,3843 g — exsikkatortrocken — gaben 0,1253 g CuO.
Berechnet für $C_7 H_{11} NO_4 Cu$: Gefunden:
Cu 26,69% 26,65%

Benzoyl-α-amino-β-methyladipinsäure.

Die Benzoyl-α-amino-β-methyladipinsäure liess sich glatt nach Emil Fischers[1]) Acylierungsmethode darstellen.

1 g Aminosäurechlorhydrat und 4 g (etwa 7 Mol.) Natriumbicarbonat wurden 2,2 g (3 Mol.) Benzoylchlorid tropfenweise zugefügt. Die Reaktion wurde nach etwa einer Stunde, als der Benzoylchloridgeruch nur noch eben zu bemerken war, als beendigt angesehen und die Flüssigkeit dann von etwas Benzoesäureanhydrid abfiltriert. Die durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Benzoylaminosäure und Benzoesäure wurden abfiltriert und erstere von der Benzoesäure durch wiederholtes Auskochen mit Ligroin getrennt. Zur weiteren Reinigung wurde die Benzoylaminosäure aus heissem Wasser umkrystallisiert. Krystallinische Nadeln vom Schmelzpunkt 172—173°, die zu Warzen vereinigt sind.

Analyse: 0,1702 g gaben 0,3761 g CO_2 und 0,0952 g H_2O,

0,1702 g gaben 8,3 ccm N bei 15° und 719 mm.

Berechnet für $C_{14} H_{17} NO_5$:	Gefunden:
C 60,22%	60,26%
H 6,09%	6,22%
N 5,02%	5,39%

Das Kupfersalz der Benzoylaminosäure wurde aus der Säure mit Kupferacetat dargestellt, es ist ein hellgrün gefärbtes Salz, welches in kaltem Wasser löslicher ist als in warmem. Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich.

[1]) Emil Fischer. Ber. 31. 2454.

Methylpiperidoncarbonsäure.

Das, wie oben angegeben, dargestellte Kupfersalz der α-Amino-β-methyladipinsäure wurde, zur Isolierung der freien Säure, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrierte Lösung schied beim Eingengen schön ausgebildete, wasserhelle, prismatische Krystalle aus, die bei 124° unter Wasserabgabe schmolzen. Schon der niedrige Schmelzpunkt von 124°, der auch beim längeren Erhitzen der Substanz auf 110° nicht erhöht wurde, deutete an, dass hier keine α-Amino-β-methyladipinsäure vorlag, denn der Schmelzpunkt der von Dieckmann dargestellten α-Aminoadipinsäure liegt noch über 200°. Trotzdem aber stimmte die Analyse der exsikkatortrockenen Substanz auf α-Amino-β-methyladipinsäure.

Analyse: 0,1909 g gaben 0,3377 g CO_2 und 0,1278 g H_2O,

0,2183 g gaben 16 ccm N bei 14° und 718 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}NO_4$:	Gefunden:
C 48%	48,24%
H 7,43%	7,44%
N 8%	8,09%

Die Substanz wurde bis zur Gewichtskonstanz auf 110° erhitzt, wobei sie genau ein Molekül Wasser verlor.

Stickstoffbestimmung: 0,1836 g gaben 14,7 ccm N bei 14° und 728 mm.

Berechnet für $C_7H_{11}NO_3$:	Gefunden:
N = 8,92%	9,02%

Lässt man die entwässerte Substanz an der Luft stehen, so zieht sie wieder ein Molekül Wasser an.

Stickstoffbestimmung: 0,2016 g gaben 14,35 ccm N bei 10° und 724 mm.

Berechnet für $C_7H_{11}NO_3 + H_2O$:	Gefunden:
N 8%	8,12%

Die α-Amino-β-methyladipinsäure ist also unter Wasserabspaltung in die Methylpiperidoncarbonsäure übergegangen, und diese enthält ein Molekül Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen auf 110° verliert und schon an der Luft wieder anzieht. Die Methylpiperidoncarbonsäure ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform und Aether sehr schwer löslich. Aus heissem Wasser krystallisiert sie in wasserhellen Prismen.

Salze. Besonders charakteristisch für die Methylpiperidoncarbonsäure im Gegensatz zur entsprechenden α-Aminosäure ist, dass sie ein leicht lösliches, in wässeriger Lösung nur sehr schwach, trocken oder in alkoholischer Lösnng, intensiv grün gefärbtes Kupfersalz gibt. Andererseits ist das Silbersalz, welches aus dem Kalisalz der Säure mit Silbernitrat erhalten wurde, in Wasser ziemlich schwer löslich. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser erhält man es in wavellitartig gruppierten, farblosen Nädelchen, die auf dem Filter verfilzen. Das sehr licht- und wärmebeständige Salz krystallisiert wie die Säure mit einem Molekül Krystallwasser, welches es ohne Zersetzung bei 110° abgibt.

Analyse: I. 0,2067 g — lufttrocken — verloren beim Erhitzen auf 110° 0,0125 g H_2O und gaben beim Glühen 0,0795 g Ag.

Berechnet für $C_7H_{10}NO_3Ag + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,38%	6,05%
Ag	38,29%	38,46%

II. 0,1752 g gaben, bei 110° getrocknet, 0,0714 g Ag.

Berechnet für $C_7H_{10}NO_3Ag$:		Gefunden:
Ag	40,91%	40,75%

Uebergang des Hydrochlorats der α-Amino-β-methyladipinsäure in die Methylpiperidoncarbonsäure beim Stehen.

Wie leicht die α-Amino-β-methyladipinsäure zur Anhydridbildung neigt, zeigte sich besonders dadurch, dass es nicht einmal nötig war, das Hydrochlorat mit Silbercarbonat zu zerlegen, die Methylpiperidoncarbonsäure schied sich auch aus der wässerigen Lösung des Hydrochlorats der Aminosäure nach mehrtägigem Stehen in wasserhellen, prismatischen Krystallen aus, welche chlorfrei waren und durch Schmelzpunkt, sowie durch ihre Salzbildung als Methylpiperidoncarbonsäure identifiziert wurden. Aus etwa 3 g Hydrochlorat, in 12 ccm H_2O, hatten sich nach achttägigem Stehen 0,3 g Methylpiperidoncarbonsäure ausgeschieden.

Ueberführung der Methylpiperidoncarbonsäure in die α-Amino-β-methyladipinsäure.

Sowohl durch Kochen mit Salzsäure wie mit Alkalien wird die Methylpiperidoncarbonsäure wieder in die zugehörige Aminosäure gespalten, was leicht durch das schwer lösliche Kupfersalz nachweisbar ist.

Es wurden 0,2 g Methylpiperidoncarbonsäure mit der 10fachen Menge conc. Salzsäure 30 Minuten gekocht. Dann wurde die Salzsäure mit Alkalilauge grösstenteils abgestumpft und die Flüssigkeit etwa 10 Minuten mit überschüssigem Kupfercarbonat erwärmt. Die vom Kupfercarbonat abfiltrierte Lösung liess nach einigem Stehen das schwer lösliche Kupfersalz der Aminosäure in grosser Menge fallen. Als die Methylpiperidoncarbonsäure mit etwa ein Molekül HCl in etwa der zehnfachen Menge Wasser gekocht wurde, war keine Spaltung eingetreten. Ferner wurden 0,2 g der Säure mit etwas mehr als 2 Molekülen 0,15 g KOH in 10 ccm H_2O eine halbe Stunde gekocht, auch hier war

die α-Amino-β-methyladipinsäure regeneriert worden, was durch ihr schwer lösliches Kupfersalz wiederum deutlich bewiesen wurde.

Das durch Aufspaltung der Methylpiperidoncarbonsäure durch KOH und HCl, nach den soeben beschriebenen Methoden dargestellte Kupfersalz der Aminosäure gab bei der Analyse: 0,1185 g — exsikkator trocken — gaben 0,0401 g CuO.

Berechnet für $C_7 H_{11} NO_4 Cu$;	Gefunden;
Cu 26,69%	26,92%.

Alkylierung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureaethylesters in alkoholischer Lösung.

Dieckmann[1]) fand, dass bei der Isobutylierung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters in alkoholischer Lösung die Alkylierung nicht normal, sondern dieselbe fast ausschliesslich unter Ringsprengung verläuft. Ein von mir ausgeführter Versuch, den Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureaethylester zu methylieren, ergab zwar eine kleine Menge normal alkylierten Ketonesters, es war aber auch hier die Ringspaltung vorwiegend, neben Methyladipinsäureester war Dimethyladipinsäureester entstanden. Dass der vorliegende β-Ketonester in der That leicht Ringsprengung erleidet, zeigten auch folgende Versuche.

6 g Ketonester wurden wie beim Propiopropionsäureester[2]) mit wenig 0,1 g Na in 12 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade gekocht. Da die Eisenchloridreaktion auch nach mehrstündigem Kochen nicht ausblieb, wurde die Hälfte der Flüssigkeit im Bombenrohr circa 6 Stunden auf 120° erhitzt. Der Ketonester war vollständig gespalten, die Eisenchloridreaktion blieb völlig aus. Der anderen Hälfte wurde 0,3 Na zuge-

[1]) Dieckmann's Habilitationsschrift pag. 74.

[2]) Israel Ann. 231. 231.

setzt, als auch noch nach längerem Kochen der isolierte Ester mit Eisenchlorid Blaufärbung zeigte, wurden 3 g Jodmethyl zugegeben. Nach halbstündigem Kochen gab die mit Schwefelsäure versetzte Reaktionsflüssigkeit an Aether ein Oel ab, welches keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte.

Alkylierung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäuremethylesters in alkoholischer Lösung.

Analog wie beim Propiopropionsäureester[1]) der Methylester sich normal alkylieren lässt, während der Aethylester leicht Spaltung erleidet, wurde beim Methylester der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure eine grössere Ringfestigkeit konstatiert als beim Aethylester, indessen war auch hier die Alkylierung in alkoholischer Lösung nur unter gleichzeitiger und vorwiegender Ringsprengung durchführbar.

3,4 g Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäuremethylester[2]) wurden mit 0,5 g (1 Atom) Natrium in 15 ccm absolutem Methylalkohol in ein Einschmelzrohr gebracht und dann etwas mehr als die berechnete Menge 3 g Jodmethyl hinzugegeben, Nachdem das Reaktionsgemisch 12 Stunden auf 100° erhitzt worden war, wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des Jodnatriums mit etwas Wasser geschüttelt und dann ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein Produkt zurück, welches keine Eisenchloridreaktion gab. Die Analyse gab Resultate, welche auf teilweise Methylierung unter Ringsprengung schliessen liessen.

Analyse; 0,3576 g gaben 0,7680 g CO_2 und 0,2755 g H_2O.

[1]) Israel Ann. 231, 231.

[2]) Der Ester wurde durch Condensation von Methyladipinsäuremethylester mit Natrium in einer Ausbeute von ungefähr 60 % gewonnen. Er siedet unter 17 mm bei 115°

Berechnet für $C_9H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 63,53%	58,59%
H 8,24%	8,56%.

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen den für β-Methyladipinsäuremethylester (C 57,45% und H 8,51%) und den für Dimethyladipinsäuremethylester (C 59,41% und H 8,91%) berechneten in der Mitte. Wenn auch diese Analyse dafür sprach, dass eine Ringsprengung, wenigstens beim grössten Teil der Substanzmenge, erfolgte, so wurde doch bei längerem Kochen des Produktes mit verdünnter Schwefelsäure deutlicher Ketongeruch bemerkbar. Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert und nach dem Wegdestillieren des Aethers gab das zurückbleibende Oel beim Schütteln mit einer wässerigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat eine geringe Menge Semicarbazon.

Isopropylierung des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureaethylesters in Benzol.

Da die Alkylierung in alkoholischer Lösung, wie durch obige Versuche bestätigt, nur sehr geringe Mengen eines normal alkylierten Ketonesters lieferte, wurde sie, und zwar mit gutem Erfolg, im indifferenten Lösungsmittel ausgeführt.

Zuerst wurde zum Versuche drahtförmiges Natrium in Benzol mit dem Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester gekocht. Es erwies sich dies aber als unzweckmässig, da das Natrium wohl infolge Ueberkleidung mit der Natriumverbindung des Ketonesters nicht annähernd in der berechneten Menge in Reaktion zu bringen war. Dieser Uebelstand liess sich durch die Anwendung der flüssigen Natrium-Kaliumlegierung vermeiden. Aequivalente Mengen von Kalium (1,2 g) und Natrium (0,6 g) wurden unter etwa 20 g Xylol in einem Rundkolben mit aufgesetztem, durch ein Chlorcalcium-

rohr verschlossenem Kühler verschmolzen. Zu dem flüssigen Natriumkalium wurden noch 20 g Benzol gegeben. Als nun 10 g Ester durch den Kühler eingegossen wurden, schieden sich geringe Mengen des Alkalisalzes fast momentan aus, gingen aber nach einigen Minuten wieder in Lösung. Die Flüssigkeit färbte sich, als etwa eine Stunde gekocht wurde, um kleine Mengen ungelöst gebliebenes NaK in Lösung zu bringen, rotbraun. Zum Reaktionsgemisch wurde nun ein Ueberschuss von Isopropyljodid (15 g berechnet 10 g) gesetzt. Obgleich drei Tage ununterbrochen gekocht wurde, reagierte die Flüssigkeit noch alkalisch. Der Prozess wurde unterbrochen und das alkylierte Produkt auf folgende Weise isoliert:

Zunächst wurde das ausgeschiedene Jodnatrium durch Wasser in Lösung gebracht und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure der Ester in Aether aufgenommen. Um den unveränderten Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wegzuschaffen, wurde die aetherische Lösung mit etwa 2% Natronlauge gewaschen. Der unverändert wiedergewonnene Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester betrug 1 g. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers und Benzols wurde der Rückstand im Vacuum destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 15 mm bei 130—131°. Ausbeute 5 g.

Analyse: 0,2561 g gaben 0,6328 g CO_2 und 0,2175 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C 67,92%	67,42%
H 9,43%	9,44%.

Ketonspaltung des alkylierten Ketonesters.

Die Ketonspaltung des α-Isopropylmethyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters wurde zunächst durch

Kochen mit 25% Schwefelsäure versucht. Nach vier Stunden war noch keine Ketonspaltung eingetreten, was sich durch den Siedepunkt nachweisen liess.

Mit Erfolg wurde Barytwasser zur Ketonspaltung verwendet. 4 g isopropylierter Ketonester wurde mit 200 ccm Barytlösung[1]) (100 ccm = 25 ccm Normalsäure) 8 Stunden gekocht, die Reaktionsflüssigkeit darauf ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers das erhaltene α-Isopropylmethylketopentamethylen destilliert. Der Siedepunkt konnte bei der geringen Menge nicht genau festgestellt werden, er liegt bei etwa 180°.

Ausbeute 2 g.

Analyse: 0,2711 g gaben 0,7643 g CO_2 und 2751 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O$:	Gefunden;
C 77,14%	76,91%
H 11,43%	11,28%.

Semicarbazon.

Das Semicarbazon schied sich, beim Schütteln des α-Isopropylmethylketopentamethylens mit einer wässerigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat, bald krystallinisch aus. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 182°.

Stickstoffbestimmung: 0,0623 g gaben 12,3 ccm N bei 21° und 720 mm.

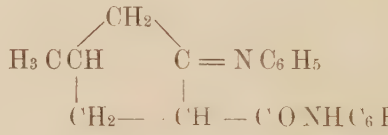
Berechnet für $C_{10}H_{19}N_3O$:	Gefunden:
N 21,32%	21,26%.

Einwirkung von Anilin auf Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Aequivalente Mengen Anilin (2 g) und Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester (3,7 g) wurden

[1]) confer. J. Wislicenus Ann. 190. 273.

nach der von Knorr[1]) bei der Kondensation von Acetessigester und Anilin angewendeten Methode 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Es gelang, das entstandene Produkt durch mehrtägiges Stehen in der Kälte zum Krystallisieren zu bringen. Durch Aufstreichen auf Thon wurde es von öligen Beimengungen befreit und dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Prismen erhalten. Die Analyse ergab, dass nicht das nach Analogie mit der Einwirkung von Anilin auf Alkylacetessigester erwartete Anilid, sondern dessen Anilderivat entstanden war.



Analyse; 0,1957 g gaben 0,559 g CO_2 und 0,122 g H_2O.

I 0,2054 g gaben 18,25 ccm N bei 15° und 711 mm
II 0,2213 g gaben 19,2 ccm N bei 14° und 716 mm.

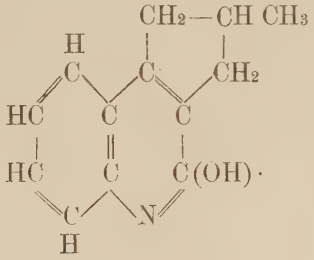
Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2O$:		Gefunden:	
C	78,08%		77,90%
H	6,85%		6,93%
N	9,59%	I 9,72%	II 9,58%.

Der Körper gibt mit Eisenchlorid erst nach einigen Sekunden eine grünlich blaue Färbung, er schmilzt bei 133°.

Condensation zum Carbostyrilderivat: Dem Anilid wurde nun die zehnfache Menge konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Da nach mehrstündigem Stehen das Anilid unverändert wiedergewonnen wurde, blieb die Flüssigkeit einige Tage stehen und wurde dann in Eiswasser gegossen. Es schied sich

[1]) Knorr Ann. 245. 358.

sofort ein rötlich weisser Körper in Flocken ab. Das Produkt wurde abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und dann mit konzentrierter Salzsäure in sein Hydrochlorat verwandelt. Dieses krystallisiert in feinen sametartigen Nädelchen, die sich an der Luft leicht zersetzen. Das Hydrochlorat wurde von der konzentrierten Salzsäure abfiltriert und mit Wasser zersetzt, das ausgeschiedene Produkt wurde in Methylalkohol gelöst und daraus mit Wasser in krystallinischen Flocken gefällt, es schmilzt bei 253° und ist in Alkohol und Benzol leicht, sehr schwer in Aether löslich. Dem Körper entspricht beistehende Konstitutionsformel.



Analyse: 0,1155 g gaben 0,332 g CO_2 und 0,0675 g H_2O,

0,0950 g gaben 6,4 ccm N bei 14° und 711,5 mm.

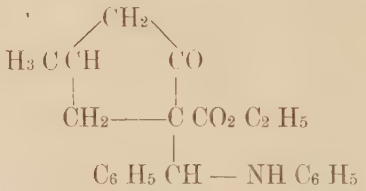
Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$:	Gefunden:
C 78,39%	78,39%
H 6,53%	6,49%
N 7,04%	7,41%.

Einwirkung von Benzalanilin auf Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Ebenso leicht wie beim Acetessigester durch Erwärmen mit Benzalanilin Benzalanilinacetessigester[1]) entsteht, gibt auch der Methyl-β-ketopentamethylen-

[1]) Schiff Ber. 30. 601.

carbonsäureester ein analoges Kondensationsprodukt. 2 g Ketonester und 2 g Benzalanilin (dargestellt durch Erwärmen gleicher Volume Anilins und reinen Bittermandelöls) wurden nach Zusatz von etwas Alkohol 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die entstandene syrupdicke Flüssigkeit wurde, sich selbst überlassen, nach einigen Stunden fest. Das Produkt wurde in warmem Alkohol gelöst und daraus durch Hinzufügen von Wasser zunächst ein Oel gefällt, welches bald krystallinisch erstarrte. Der Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff sehr leicht, etwas schwerer in Petrolaether löslich. Der Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes, dem untenstehende Strukturformel zukommt, liegt bei 108—110° und blieb auch nach häu-



figerem Umkrystallisieren unscharf.

Analyse: 0,2043 g gaben 7,95 ccm N bei 17° und 721,5 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_3$:	Gefunden:
N 3,99%	4,28%.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Dieckmann[1]) fand, dass beim Uebergiessen von Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester mit Ammoniak neben einem Oel, Adipinsäureamid, welches letztere durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse

[1]) Dieckmann's Habilitationsschrift pag. 68

als solches erkannt wurde und ein bedeutend niedriger schmelzender Körper, mutmasslich das Amid der Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäure entstanden. Der Versuch wurde wiederholt.

1 g Ester wurde in der Kälte mit etwa 10 g durch Eiswasser gekühltem, konzentriertem Ammoniak übergossen, es schied sich sofort eine flockige Masse ab. Als der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt wurde, schieden sich nach etwa 5 Minuten gut ausgebildete Krystalle ab, welche an die Luft gebracht, bald zerflossen. In beiden Fällen waren nach einigen Tagen die ausgeschiedenen Produkte unter Abscheidung einer geringen Menge eines Oels in Lösung gegangen und das nach dem Eindampfen resultierende Produkt erwies sich als identisch. Um die öligen Substanzen zu entfernen wurde es auf Thon gestrichen. In warmem Alkohol aufgenommen, liess die Lösung in der Kälte reichliche Mengen eines krystallinischen Niederschlags fallen. Dieser wurde, um Verunreinigungen zu entfernen, mit Benzol ausgezogen und dann noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz war identisch mit Methyladipinsäureamid. Schmelzpunkt 191°.

Stickstoffbestimmung: 0,1382 g gaben 21,95 ccm N bei 14° und 719 mm.

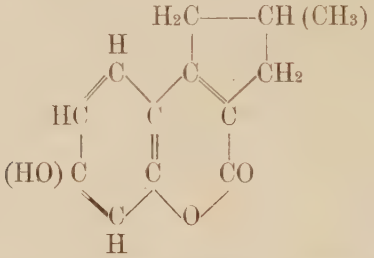
Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gefunden:
N 17,72%	17,65%.

Kondensation von Resorcin mit Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Die Kondensation des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters mit Resorcin liess sich nach dem von v. Pechmann[1]) beim Acetessigester ausgearbeiteten Verfahren sehr glatt ausführen. 1 g Resorcin wurde

[1]) v. Pechmann und Duisberg Ber. 16. 2122.

in 1,6 g Methyl-β-ketoncarbonsäureester gelöst und die Lösung in die vier- bis fünffache Menge kalter Schwefelsäure gegossen. Das Reaktionsgemisch, welches gelb gefärbt war, wurde nach mehrstündigem Stehen auf Eis gegossen. Es schied sich ein gelblich gefärbtes, sandiges Pulver ab, welches abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Das Kondensationsprodukt hat beistehende Strukturformel,



es ist schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich und gibt mit Eisenchlorid eine grünliche Färbung. Besonders charakteristisch ist für dieses Kondensationsprodukt auch die seinem Analogon dem Dimethylumbelliferon auszeichnende starke Fluorescens seiner Lösungen, welche besonders schön in stark verdünnter ammoniakalischer Lösung hervortritt. Die Ausbeute war der Menge des angewandten Esters gleich. Der Körper schmilzt gegen 120° unter Wasserabspaltung.

Analyse: 0,1603 g gaben 0,3928 g CO_2 und 0,083 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3 + H_2O$:	Gefunden:
C 66,66%	66.81%
H 5,98%	5,75%.

Dass das Molekül Wasser, welches bei der Analyse mehr gefunden wurde als obiger Formel entspricht, thatsächlich als Krystallwasser vorhanden ist und zwischen einem Hydroxyl des Resorcins und dem Carboxyl des

Esters die Ringschliessung erfolgt ist, ergab sich aus folgendem. Der Körper löst sich in Natronlauge und wird durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt. Beim Erhitzen auf 110° verliert er ein Molekül Wasser und schmilzt wasserfrei bei 180°. Das entwässerte Produkt hat dieselben chemischen Eigenschaften wie das krystallwasserhaltige, es zieht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wieder Wasser an.

Analyse: 0,137 g — bei 110° getrocknet — gaben 0,3628 g CO_2 une 0,0689 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C 72,22%	72,19%
H 5,55%	5,58.%

Acetylderivat: 1 g des Kondensationsproduktes wurde in 5 g Essigsäureanhydrid gelöst und eine halbe Stunde gekocht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels schied sich das Acetylderivat in langen Nadeln ab, es lässt sich leicht durch Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein erhalten. Krystallform Nadeln. Schmelzpunkt 133—134°.

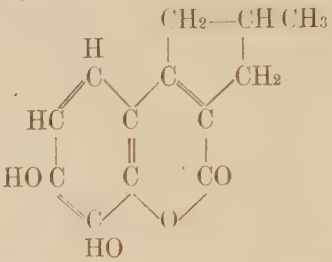
Analyse: 0,2509 g gaben 0,6443 g CO_2 und 0,124 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C 69.77%	70,03%
H 5,43%	5,50%.

Kondensation von Pyrogallol mit Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester.

Diese Kondensation gelingt in ganz analoger Weise wie jene des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureesters mit Resorcin. Auch dieser Körper krystallisiert mit einem Molekül Wasser und lässt sich aus alkalischer Lösung ebenfalls durch Kohlensäure wieder abscheiden. Er schmilzt wasserhaltig unter Zersetzung bei 207—210°, verliert aber bei längerem Erhitzen im Trockenschrank

bei 120° sein Krystallwasser vollständig, ohne dass der Schmelzpunkt eine Erhöhung erfährt. Dem Körper ein Analogon des Dimethyldaphnetins entspricht nebenstehende Strukturformel. Er gibt mit Eisenchlorid



eine grüne Färbung; seine Lösungen sind durch eine goldgelbe Farbe ausgezeichnet.

Analyse: 0,1615 g gaben 0,3705 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

Berechet für $C_{13}H_{12}O_4 + H_2O$:	Gefunden:
C 62,74%	62,56%
H 5,60%	5,74%

Wasserbestimmung: 0,3282 g verloren auf 120° erhitzt 0,0206 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_4 + H_2O$;	Gefunden:
H_2O 6%	6,28%.

Reduktion des Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäurerestes durch Natriumamalgam.

10 g Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester wurden mit der zehnfachen Menge Alkohol und Wasser im Verhältnis 1 : 1 übergossen. Das Gemisch wurde kräftig gerührt und von Zeit zu Zeit Natriumamalgam in Stücken von etwa 10 g eingetragen, die Flüssigkeit darf dabei nicht alkalisch werden. Um dies zu verhindern, wurde ein starker Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet. Nach etwa 10 Stunden und einem Verbrauch von 200 g 3% Natriumamalgams war der

Ketonester vollständig reduziert, was durch das völlige Ausbleiben der Eisenchloridreaktion leicht zu ermitteln war. Die nach Zusatz eines gleichen Volumens Wassers ausgeätherte Reduktionsflüssigkeit gab an Aether fast die der Theorie entsprechende Menge Oxyester ab.

Siedepunkt unter 20 mm bei 114—116°.

Analyse: 0,3651 g gaben 0,8380 g CO_2 und 0,3065 g H_2O.

Berechnet für $C_9 H_{16} O_3$:	Gefunden:
C 62,79%	62,58%
H 9,30%	9,33%

Die Verseifung des Esters wurde durch halbstündiges Kochen mit der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis ausgeführt und die Methylcyclopentanol-2-methylsäure (1) durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die Säure wurde nicht krystallisiert erhalten.

Das Silbersalz der Methylcyclopentanol-2-methylsäure (1) wurde aus dem Kaliumsalz durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt, es ist schwer löslich und wenig licht- und wärmebeständig. Beim Erhitzen auf 100° hatte sich die Substanz stark zersetzt.

Analyse: 0,2303 g — exsikkatortrocken — gaben 0,0998 g Ag.

Berechnet für $C_7 H_{11} O_3 Ag$:	Gefunden:
Ag 43,03%	43,33%

Das Bariumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und zeigt keine Krystallisationstendenz.

Ueberführung in die Cyclopentenmethylsäure. Durch Kochen mit 45% Schwefelsäure, wie auch durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im Einschliessrohr auf 110° und endlich auch durch Destillation für sich, liess sich aus der Methylcyclopentanol-2-methylsäure (1) eine ungesättigte Säure darstellen, welche nicht genauer untersucht wurde, sie konnte im Gegensatz zu der noch zu besprechenden Cyclopenten-2-methylsäure (1) nicht krystallisiert erhalten werden.

Reduktion des β-Ketopentamethylencarbonsäuresters durch Natriumamalgam.

In derselben Weise und ebenso glatt, wie beim Methyl-β-ketopentamethylencarbonsäureester liess sich die Reduktion beim β-Ketopentamethylencarbonsäureester ausführen. Der Cyclopentanol-2-methylsäureester siedet unter 12 mm bei 110—111°.

Analyse: 0,2637 g gaben 0,5846 g CO_2 und 0,2105 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 60,76%	60,45%
H 8,86%	8,87%

0,5 g Oxyester wurden in der Kälte mit 10 ccm Beckmann'scher Mischung gemischt. Die Flüssigkeit färbte sich fast momentan unter Erwärmung auf etwa 40° grün. Sie wurde ausgeäthert. Das nach Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Oel erwies sich als β-Ketopentamethylencarbonsäureester, indem es mit Eisenchlorid die charakteristische Blaufärbung gab und mit Kupferacetat die zeisiggrüne Kupferverbindung lieferte. Gegen Permanganat erwies sich der Oxyester beständig.

Verseifung des Esters. Zu 4,5 g reinem Oxyester wurden 1,8 g KOH (etwas mehr als 1 Mol.) in 6 g Methylalkohol gegeben. Schon in der Kälte schied sich nach etwa 12stündigem Stehen das Kaliumsalz als krystallinisch weisser Körper in reichlicher Menge ab, es wurde abfiltriert und mit etwas Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, gewaschen.

Analyse: 0,2207 g — bei 110° getrocknet — gaben 0,1138 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_6H_9O_3K$:	Gefunden:
K 23,21%	23,11%

Das Silbersalz der Cyclopentanolmethylsäure wurde aus dem Kalisalz durch die berechnete Menge Silber-

nitrat krystallinisch ausgefällt. Es ist schwer in Wasser löslich und leicht zersetzlich. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100° hatte sich die Substanz stark zersetzt.

Analyse: 0,2388 g — exsikkatortrocken — gaben 0,1085 g Ag.

Berechnet für $C_6 H_9 O_3 Ag$:	Gefunden:
Ag 45,57 %	45,43 %

Das Bariumsalz wurde direkt aus der Säure durch Erwärmen mit Bariumcarbonat dargestellt; es ist in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Aether als leimartige Substanz gefällt.

Die aus dem Kaliumsalz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Cyclopentanol-2-methylsäure (1) konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Ueberführung der Cyclopentanol-2-methylsäure (1) in die Cyclopenten-1-methylsäure (1).

Die Cyclopentanolmethylsäure ist leicht geneigt, ein Molekül Wasser abzuspalten, um in die Cyclopentenmethylsäure überzugehen. Schon wenn die Säure aus dem Kaliumsalz durch Schwefelsäure frei gemacht wird, entfärbt sie geringe Mengen Permanganat. Am leichtesten ist die Cyclopentenmethylsäure von der Oxysäure aus durch Destillation derselben zugänglich. Die Oxysäure spaltet im Fraktionierkölbchen erhitzt gegen 120° Wasser ab, und bei ungefähr 235° geht die ungesättigte Säure über. Auch mit Jodwasserstoff im Einschliessrohr auf 110° erhitzt und durch Kochen mit 45 % Schwefelsäure wurde die Oxysäure in die ungesättigte Säure übergeführt. Zur Reinigung wurde sie mit Wasserdampf destilliert und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie schmilzt bei 120°, löst sich leicht in Aether, schwerer in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser und ist iden-

tisch mit der von Perkin,[1]) Wislicenus[2]) und von v. Baeyer[3]) auf anderem Wege dargestellten Cyclopenten-1-methylsäure (1).

Analyse: 0,1313 g gaben 0,3085 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8O_2$:	Gefunden:
C 64,29%	64,08%
H 7,14%	7,21%

Zur weiteren Charakterisierung wurde die Cyclopenten-1-methylsäure (1) in der Kalischmelze durch Erhitzen auf 250° in Adipinsäure übergeführt, welche durch ihren Schmelzpunkt 148°, sowie durch ihr charakteristisches Kupfersalz als solche identifiziert wurde.

[1]) Perkin und Haworth Journ. Chem. Sc. 65. 90.
[2]) Wislicenus und Gärtner Ann. 275. 333.
[3]) v. Bayer und H. v. Liebig Ber. 31. 2108.